ZEITSCHRIFT FÜR PHYSIKALISCHE CHEMIE

STÖCHIOMETRIE UND VERWANDTSCHAFTSLEHRE

BEGRÜNDET VON

WILH. OSTWALD UND J. H. VAN 'T HOFF

UNTER MITWIRKUNG

VON

[illegible], G. BREDIG IN KARLSRUHE I. B., [illegible], F. HABER IN DAHLEM, [illegible], H. C. JONES IN BALTIMORE, [illegible], O. LEHMANN IN KARLSRUHE, [illegible], O. PETTERSSON IN STOCKHOLM, [illegible], TH. W. RICHARDS IN CAMBRIDGE, [illegible], P. WALDEN IN RIGA, R. WEGSCHEIDER IN WIEN

SOWIE ANDEREN FACHGENOSSEN

HERAUSGEGEBEN VON

WILHELM OSTWALD

[illegible]

GESCHÄFTSFÜHRENDER HERAUSGEBER

CARL DRUCKER

XC. BAND, 4. HEFT

[illegible]

LEIPZIG VERLAG VON WILHELM ENGELMANN

Preis des Bandes [illegible]

[illegible]

Bücherschau.

Beiträge zur Theorie der Urano–Uranylsulfatphotoketten.

Von

G. Trümpler.

(Mit 5 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 23. 5. 15.)

Einleitung.

Lichtreaktionen sind im allgemeinen komplexer Natur: sie zerfallen in einen im eigentlichen Sinne als photochemisch zu bezeichnenden Teilvorgang, und anschliessende kürzere odere längere Folgen rein chemischer Reaktionen. Der rein photochemische Teilvorgang, die primäre Lichtwirkung, begreift unter allen Umständen Absorption von Lichtenergie und deren teilweise Verwandlung in chemische Energie in sich, er bedeutet also einen Potentialhub des lichtempfindlichen Systemteils. Dies ist die primäre Verwandlung von Licht in chemische Energie, von der Ostwald[1]) spricht als notwendiger Bedingung für jeden photochemischen Vorgang, gleichgültig ob dieser Bruttovorgang zu einer höheren oder kleineren Systemenergie führt, als sie dem Anfangszustand zukommt.

Auf das Wesen dieses primären photochemischen Prozesses richtet sich nun vornehmlich das Interesse des Photochemikers. Das Problem ist enthalten in dem allgemeineren der Wechselwirkung von strahlender Energie und Materie überhaupt, und ist, im weitesten Sinne gefasst, vielleicht mit diesem identisch. Dieses fundamentale Problem ist von physikalischer Seite mit ausserordentlichem Erfolge in Angriff genommen worden, und die Resultate dieser Anstrengungen sind jene Theorien, die mit dem Begriff des Elektrons einen Vermittler zwischen Strahlung und Materie einführen. Die Photochemie hat sich diesen Erfolgen nicht lange verschliessen können, und es mehren sich heute die Versuche, mit Hilfe der Elektronvorstellung tiefer ins Wesen photochemischer Vorgänge einzudringen, und so entstehen Theorien, die in

[1]) Ostwald, Allgem. Chemie II, 1, 1087.

der Reaktion des an Materie gebundenen Elektrons auf die einfallende Strahlung, die primäre Lichtwirkung sehen.

Zu den Bestrebungen, das Wesen des primären Energiehubes zu erfassen, treten die theoretischen Versuche über den Becquereleffekt[1]) in ein besonders nahes Verhältnis. Je und je haben die Bearbeiter dieser Erscheinung deren Beziehung zur primären Lichtwirkung möglichst eng gestaltet, um aus dem betreffenden Tatsachenkomplex eine Stütze für ihre Annahmen über das Wesen der photochemischen Energieumwandlung zu konstruieren. Diese für die aufgestellten Theorien des Becquereleffektes grundlegenden Annahmen zeigen nun interessanterweise ein wesentlich verschiedenes Aussehen, je nachdem sie mehr chemischer oder mehr physikalischer Anschauungsweise entspringen. Auf chemischer Seite hält man sich an die Tatsache des primären Energiehubes selbst, man spricht von einer Erhöhung des thermodynamischen Potentials der lichtempfindlichen Stoffe durch Aufnahme eines Lichtinhaltes [Baur[2])]. Man denkt auch an das Auftreten neuer Stoffe im System, das hierdurch gegen den Dunkelzustand instabil, d. h. energiereicher wird. Dabei versucht man nicht, sich ein Bild zu machen von dem Prozess der Lichtabsorption und der Verwandlung der strahlenden Energie in chemische, wo dies aber geschieht, werden auch hier Grundelemente der physikalischen Betrachtungsweise herangezogen. Auf physikalischer Seite steht man im Bann der Elektronenvorstellung. Man steht nicht an, die chemische Energie als elektrische Feldenergie aufzufassen, und spricht von deren Veränderung durch Lockerungen, Schwingungen oder Abspaltungen von im System eingelagerten Elektronen durch die elektromagnetischen Wellen. Insbesondere wird die Annahme eines wirklichen lichtelektrischen Effektes an der vom Licht getroffenen Molekel, als dem Becquereleffekt zugrunde liegende Erscheinung von Scholl[3]), Goldmann[4]), Samsonow[5]) eingeführt.

Die nämlichen Annahmen bezüglich der primären Lichtwirkung, wie sie hier als Ursache des Becquereleffektes hingestellt werden, sind übrigens meistens auch in der Theorie der photochemischen Reaktionen diskutiert worden, wo uns auch die nämliche Zweiheit in der Betrachtungsweise entgegentritt. Diese Verschiedenheit der Anschauun-

---

[1]) Vgl. hierüber Ries, Das Licht in seinen elektrischen und magnetischen Wirkungen. Leipzig 1909. S. 170.

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **63**, 700 (1908).

[3]) Ann. d. Phys. [4] **16**, 193 u. 417 (1905).

[4]) Ann. d. Phys. [4] **27**, 449 (1908).

[5]) Zeitschr. f. wiss. Photogr. **11**, 33 (1912).

gen über das Wesen der Lichtumwandlung sind übrigens nicht unvereinbar, ja sie ergänzen sich recht eigentlich. So sagt Baur[1]): „Sehr wohl ist es möglich, dass der Lichtinhalt des Moleküls gerade in einer Verlagerung und allenfalls Abspaltung eines seiner Elektronen besteht, usw.".

Viel schwerer zu vereinen sind dagegen die Theorien des Becquereleffektes selbst, d. h. die Erklärung des Zustandekommens des Effektes aus den grundlegenden Annahmen heraus, also die Aufklärung der Beziehung zwischen der beobachteten Potentialänderung der Elektroden und der primären Lichtwirkung. Die Situation ist nun die, dass von einer chemischen Theoriengruppe der Becquereleffekt als Voltaeffekt aufgefasst wird, das Potential der Elektrode kommt im Licht wie im Dunkeln durch eine chemische mit Ladungsänderungen verknüpfte Reaktion zustande. Eine elektronische Theorie begründet dagegen Goldmann[2]) bei der Diskussion seiner Versuche an Farbstoffzellen, und Samsonow[3]) sucht diese Theorie auf den von E. Baur[4]) und seinen Schülern N. Titlestad[5]) und H. Schiller[6]) eingehend bearbeiteten Becquereleffekt an Uransalzen zu übertragen, wobei ihm eigene experimentelle Resultate nur durch die Goldmannsche Theorie darstellbar erscheinen. Das Wesen dieser Theorie ist folgendes: Die Potentialänderungen der Elektroden beim Belichten kommen durch einen Aufladungsprozess zustande, und zwar nicht etwa durch eine Aufladung vermöge einer potentialbestimmenden chemischen Reaktion, sondern durch Abgabe von Ladungen an die Elektrode seitens geladener Moleküle, die ihren Ursprung in einem lichtelektrischen Effekt haben. Dabei superponiert sich diese Aufladung über ein eventuell vorhandenes Dunkelpotential. Demgegenüber sehen die chemischen Theorien die Veränderung des Elektrodenpotentials begründet in einer Änderung der potentialbestimmenden Reaktion, die im Licht in eine andere übergeht, an der die Lichtprodukte teilhaben. Über die Art der Änderung der potentialbestimmenden Reaktion können nun wesentlich zwei verschiedene Auffassungen bestehen. Die eine geht dahin, dass neben die Dunkelreaktion im Licht andere potentialbestimmende Vorgänge treten, sie teilweise oder ganz verdrängend. Die Lichtpotentialreaktion enthält

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **72**, 326 (1910).
[2]) a. a. O.
[3]) a. a. O.
[4]) Zeitschr. f. physik. Chemie **63**, 683 (1908).
[5]) Zeitschr. f. physik. Chemie **72**, 272 (1910).
[6]) Zeitschr. f. physik. Chemie **80**, 641 (1912).

dann einen oder mehrere neu auftretende Stoffe. Neben sie tritt eine andere, ursprünglich von M. Wildermann[1]) eingeführte Auffassungsweise, die von Baur[2]) zur theoretischen Verwertung seiner Versuchsresultate über den Becquereleffekt an Uransalzen entwickelt wurde. Darnach nehmen die Uransalze im Licht einen Lichtinhalt auf und erhöhen dadurch ihr thermodynamisches Potential. Haben wir nun an einer unangreifbaren Elektrode im Dunkeln die Reaktion $U^{IV} + 2F = U^{VI}$ und vermöge ihrer ein bestimmtes Dunkelpotential, so werden wir im Licht die Reaktion $U^{IV}_{Licht} + 2F = U^{VI}_{Licht}$ mit einem veränderten Potential, eben dem Lichtpotential haben. In dieser lichtpotentialbestimmenden Reaktion sind sowohl für das Uranosalz wie für das Uranylsalz Lichtinhalte und dementsprechend veränderte thermodynamische Potentiale angenommen. Bekanntlich wurde Baur[3]) dazu geführt, beide Oxydationsstufen als lichtempfindlich anzusehen; er schrieb den negativen Effekt dem Uranosalz zu, das bei Erhöhung seines thermodynamischen Potentials stärker reduzierend werde; für die selten beobachteten Positivierungen [vgl. z. B. Schiller[4])] wird das Uranylsalz verantwortlich gemacht, das im Licht ein stärkeres Oxydationsmittel werde. Die Gründe für diese Annahme liegen in der Erwägung, dass durch die Aufnahme des Lichtinhaltes die treibende Kraft für die Reaktion $U^{VI} - 2F = U^{IV}$ beim Uranylsalz und für die Reaktion $U^{IV} + 2F = U^{VI}$ beim Uranosalz eine Steigerung erfahre. Diese Argumentation ist natürlich nicht zwingend. Wir sehen das sofort, wenn wir bedenken, dass sicher dreiwertiges Uran besteht. Die obige Erwägung auf den Fall der Reaktion $U^{IV} - 1F = U^{III}$ angewendet, würde nun zu einer Positivierung führen für das lichtsaugende Uranosalz, es müsste nun durch Belichtung ein stärkeres Oxydationsmittel werden. Schreibt man statt dem Uranosalz dem Uranylsalz den negativen Effekt zu, so bedeutet das, dass durch Vergrösserung seines thermodynamischen Potentials das Uranylsalz weniger oxydierend wird. Das wäre nicht etwa eine Energieverminderung, von der Samsonow[5]) spricht, sondern man hat damit einfach der niedrigeren Wertigkeitsstufe das höhere thermodynamische Potential zugeschrieben.

Ein besonderes Gepräge erhält die Baursche Theorie der photochemischen Potentialverschiebung an Urano—Uranylsulfatelektroden da-

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **52**, 208 (1905) und **59**, 553 (1907).

[2]) a. a. O.

[3]) a. a. O. S. 655.

[4]) Ebendort.

[5]) a. a. O.

durch, dass die potentialbestimmende Reaktion $U^{IV}_{Licht} + 2F = U^{VI}_{Licht}$ im Licht als im thermodynamischen Sinne umkehrbar angesehen wird. Das im Licht gemessene Potential darf unter dieser Bedingung gleichgesetzt werden der Differenz der thermodynamischen Potentiale:

$$\mu_{U^{VI}_{Licht}} - \mu_{U^{IV}_{Licht}},$$

wo die μ gegeben sind durch $\mu_0 + RT \ln C$, womit prinzipiell das Massenwirkungsgesetz gültig erklärt wird. Die experimentellen Ergebnisse über die Abhängigkeit der Potentialverschiebungen im Licht von den Konzentrationsverhältnissen ergeben nun, dass, sofern an der Gültigkeit des Massenwirkungsgesetzes festgehalten wird und sofern man die gemessenen Potentiale wirklich als die Differenz jener thermodynamischen Potentiale betrachten will, dass dann die μ nicht nur Funktionen der Lichtstärke, sondern auch der Konzentrationen sein müssen, d. h. die Lichtsaugung muss Konzentrationsabhängigkeit zeigen. Mit der Umkehrbarkeit der lichtpotentialbestimmenden Reaktion ist natürlich auch die Gültigkeit der Helmholtzschen Formel: $\pi = q + T\dfrac{d\pi}{dT}$ gegeben, die von Baur[1]) zur Ermittlung des molekularen Lichtinhaltes herangezogen wurde. Ebenfalls im engsten Zusammenhang mit jener Umkehrbarkeit steht die Möglichkeit, umkehrbare photochemische Gleichgewichtsverschiebungen im Lichtfeld anzunehmen[2]). Eine Kritik dieser Theorie hätte also an der Umkehrbarkeit der Reaktion

$$U^{IV}_{Licht} + 2F = U^{VI}_{Licht}$$

anzusetzen, die darauf hinausläuft, dass die dynamische Gegenwirkung auf den Prozess der Aufnahme zweier positiver Ladungen durch das U^{IV}, von seiten des U^{VI}_{Licht} erfolgt und nicht von U^{VI}_{Dunkel}.

Wie bereits erwähnt (S. 387), tritt den chemischen Theorien des Becquereleffektes eine elektronische gegenüber, die in den beobachteten Potentialänderungen eine Aufladung durch elektrisch geladene Moleküle oder Molekülgruppen sieht im Gegensatz zu dem durch die chemischen Auffassungen in Betracht gezogenen Voltaeffekt. Diese Aufladungstheorie wurde zuerst von Scholl[3]) zur Erklärung seiner Versuche an Jodsilber entwickelt. Ausschliesslich als Aufladungsvorgang hat Goldmann[4]) die Potentialänderungen an in Farbstofflösungen

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie 63, 702 (1908).

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie 72, 334 (1910).

[3]) a. a. O.

[4]) a. a. O.

steckenden Elektroden aufgefasst. Goldmann belichtet seine Lösungen durch die Elektrode (platiniertes Glas) hindurch und erhält in der Hauptsache positive Effekte, die er darauf zurückführt, dass die im Licht an den Farbstoffmolekeln abgetrennten Elektronen vermöge ihrer Anfangsgeschwindigkeit von der Elektrode weg in tiefere Lösungsschichten sich bewegen, während die positiven Reste an der Elektrode zurückbleiben und an diese ihre Ladungen abgeben. Samsonow[1]) sucht ebenfalls als Aufladung hinzustellen den negativen Effekt an Urano—Uranylsulfatzellen, muss aber nun — anders als Goldmann — die negativen Ladungen, also die Elektronen als solche oder mit angelagerten Molekülen beschwert an die Elektrode gelangen lassen. Er zieht besondere Wirkungen der Elektrode heran, wie Adsorption oder Feldwirkung der positiv polarisierten Elektrode. Zu letzterer Annahme mag allerdings gleich bemerkt werden, dass eine solche Feldwirkung ausserhalb der Doppelschicht wohl nicht bestehen kann. In einer jüngst erschienenen Arbeit von Goldmann[2]) wird der Becquereleffekt an Kupferoxydplatten direkt als Hallwachseffekt dargestellt, wobei die Elektronen in den Elektrolyten (*NaCl*) austreten. Interessant ist dabei namentlich, dass eine Frage diskutiert wird, die bei der Theorie der Farbstoffzellen nicht angezogen wurde, obschon sie eine beträchtliche Schwierigkeit für die elektronische Auffassung birgt. Es handelt sich um die Stromleitung, und die betreffende Frage ist die: Was geschieht bei längerem Stromschluss im Licht mit den ins Innere der Lösung gewanderten Elektronen. Jetzt wird in der eben erwähnten Arbeit dieser Punkt erledigt, dadurch dass man den Elektronen Affinität zu den positiven Ionen des Elektrolyten zuschreibt, von denen sie chemisch gebunden werden können, eine bedeutsame Konzession an chemische Anschauungsweise.

Versucht man die vorliegenden Theorien gegeneinander abzuwägen, so scheinen die chemischen Theorien grössere innere Wahrscheinlichkeit zu besitzen, doch ist das natürlich Anschauungssache, eine experimentelle Entscheidung bloss auf Grund des bisher geförderten Tatsachenmaterials ist nicht möglich. Auch muss man sich darüber klar sein, dass eine wirkliche Entscheidung kaum möglich erscheint, ja gegenstandslos werden kann angesichts der vagen, ungemein anpassungsfähigen Vorstellungen der Aufladungstheorie.

Auf Anregung von Herrn Prof. Dr. E. Baur habe ich es in der vorliegenden Arbeit unternommen, neues Tatsachenmaterial speziell für

[1]) a. a. O.

[2]) Zeitschr. f. Elektrochemie **21**, 73 (1915).

die Urano—Uranylphotoketten aufzusuchen und darauf gestützt die Streitfrage: Voltaeffekt oder Aufladung, einer erneuten Diskussion zu unterziehen.

Die Arbeit zerfällt in einen experimentellen und einen theoretischen Teil. Der experimentelle Teil enthält die Besprechung der Versuche und die Klarstellung ihrer Resultate. Die Verwertung dieser Resultate zur Kritik der bestehenden Theorien und zu einem Versuch ihrer Weiterentwicklung ist Sache des theoretischen Teils.

Experimenteller Teil.

Allgemeines.

Die Mitteilung der Versuche und Resultate der vorliegenden Arbeit und deren Besprechung erfolgt zweckmässigerweise nach folgenden Gesichtspunkten:

I. Lichtpotentiale und Ströme an Urano—Uranylsulfatphotoketten und ihre Beziehungen.

II. Der lichtempfindliche Systemteil.

III. Der Becquereleffekt als Äusserung eines nachwirkenden Volumeffektes des Lichtes an den Urano—Uranyllösungen.

IV. Abhängigkeit des Effektes von der Elektrode.

V. Der Becquereleffekt beim Belichten eines Systems:

$$U^{VI} + 2A^{n} = U^{IV} + 2A^{n+1}.$$

VI. Die Fluoreszenz des Uranylsulfats in ihrer Abhängigkeit von gewissen zugesetzten Stoffen und der Temperatur.

VII. Nochmals der Effekt am System:

$$U^{VI} + 2A^{n} = U^{IV} + 2A^{n+1}.$$

Die Positivierung.

I. Lichtpotentiale und Ströme an Urano—Uranylsulfatphotoketten und ihre Beziehungen.

Es werden im folgenden gleichzeitige Strom- und Potentialmessungen beschrieben an Urano—Uranylsulfatphotoketten, wie sie von Baur[1]), Titlestad[2]) und Schiller[3]) untersucht worden sind. Bekanntlich hatte Goldmann[4]) an seinen Farbstoffphotoketten die Beobachtung gemacht,

[1]) a. a. O.
[2]) a. a. O.
[3]) a. a. O.
[4]) a. a. O.

dass die Ströme, die zwischen der belichteten und unbelichteten Elektrode auftraten, weitgehend unabhängig vom Stromkreiswiderstand sich ergaben, und glaubte den Beweis erbracht zu haben, dass dieses zunächst etwas seltsam erscheinende Resultat nicht erschöpfend durch chemische Polarisation an den beiden Elektroden erklärt werden könne. Hauptsächlich diese Beobachtung war es, die ihn veranlasste, seine Aufladungstheorie zu entwickeln, schien ihm doch mit der Konstanz der Stromstärke ein Vorgang in der belichteten Schicht gegeben zu sein, der imstande war, pro Zeiteinheit eine der Lichtstärke und der Belichtungsfläche proportionale Zahl von positiven Ladungen an die Elektrode abzuliefern. Es war nun interessant, nachzusehen, ob im Falle der Urano—Uranylsulfatketten Ähnliches zu beobachten ist, und wenn dies der Fall, ob wirklich die Erscheinungen dazu zwingen, zu ganz anderen Erklärungsweisen zu greifen, als wie wir sie sonst auf das Verhalten stromdurchflossener Elektroden anzuwenden gewohnt sind.

a) Lösungen. Zellen. Messinstrumente und Messverfahren.

Lösungen. (Vgl. Titlestad, a. a. O.)

Die für die Messungen verwendeten Zellenfüllungen wurden gewonnen durch Mischung folgender Standardlösungen:

0·096-mol. Uranylsulfat, $^1/_1$-norm. an H_2SO_4, dargestellt aus kristallisiertem Uranylsulfat von Merck,

0·095-mol. Uranosulfat, $^1/_1$-norm. an H_2SO_4, hergestellt durch elektrolytische Reduktion von Uranylsulfat.

Die Uranolösung war anfänglich analytisch rein, oxydierte sich aber, trotzdem sie unter H_2-Pression gehalten wurde, im Laufe von 1·5 Jahren bis zu einem Gehalte von 0·01-mol pro Liter Uranylsulfat bei 0·095-mol. pro Liter Gesamturan. Die Analyse der Lösungen erfolgte zuerst gravimetrisch, nachdem aber die Zuverlässigkeit der Titration mit Permanganat nach Reduktion mit *Zn* erwiesen war, immer titrimetrisch.

Zellen.

Die zu nachstehenden Messungen von Abschnitt I und, wo nichts besonderes gesagt ist, auch zu späteren Messungen verwendeten Zellen, Fig. 1, sind eine Kombination der von Titlestad[1]) und Schiller[2]) gebrauchten. Kombiniert sind sie insofern, als neben der belichteten und verdunkelten Elektrode nach Titlestad, das von Schiller eingeführte

[1]) a. a. O. S. 271.
[2]) a. a. O. S. 642.

mit KCl-haltiger Gelatine gefüllte Glasrohr (vgl. Fig. 1) verwendet wurde zur leitenden Verbindung der Zellenlösung mit der $^1/_{10}$-norm. Kalomelnormalelektrode zwecks Bestimmung der Einzelpotentiale. Die Gelatine war etwa 3·5-mol. an KCl. Als zu belichtende Elektrode kam ein blankes Platindrahtnetz von ca. 2 . 2 cm und ca. 200 Maschen pro qcm zur Verwendung. Die Elektrode befand sich in einer 1 mm dicken Lösungsschicht zwischen Zellenvorderwand und einem eingesetzten Glaswürfel (vgl. Titlestad, a. a. O.). Als Dunkelelektrode diente ein in

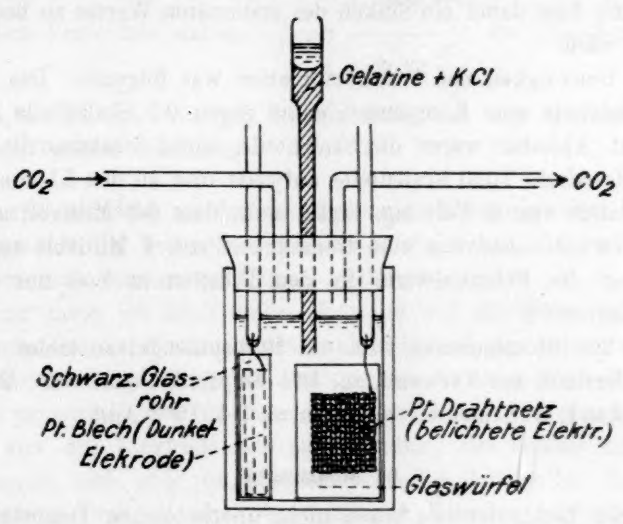


Fig. 1.

schwarzes Glasrohr gestecktes platiniertes oder blankes Pt-Blech von 2·5 . 2 cm. Die Zelle ist ausserdem mit zwei Glasröhrchen versehen, durch die ein ständiger Strom von CO_2 oder auch N_2, gewaschen mit $CrCl_2$, geleitet wurde. Auf diese Weise wurde alle eindringende Luft fortwährend entfernt, und es war nicht nötig, auf vollkommene Abdichtung der Zellen zu sehen.

Der innere Widerstand der Zellen betrug 25—30 Ohm.

Messinstrumente und Messverfahren.

Die Potentialmessungen wurden vorgenommen nach der Kompensationsmethode mit sehr empfindlichem Lippmannschen Kapillarelektrometer als Nullinstrument unter Verwendung einer Kohlrauschschen Walzenbrücke. Die Verwendung des Kapillarelektrometers für diese Messungen bedarf einer gewissen Rechtfertigung, nicht was die Bestimmung der Dunkelpotentiale anbelangt — denn hier hat sich das

Instrument in unzähligen Fällen als sehr geeignet erwiesen —, sondern bezüglich der Lichtpotentialmessung. Die erhebliche Kapazität des Instrumentes könnte bei rasch sich folgenden Messungen Störungen verursachen, wenn die Kapazität des Lichtelementes selbst klein ist. Nun haben aber weder Schiller noch Titlestad solche Störungen wahrgenommen, und auch ich habe keine finden können, obschon ich darüber besondere Versuche anstellte, in der Weise, dass ich das stationäre Potential einer belichteten Elektrode rasch etwa zehnmal hintereinander mass, ohne dass dabei ein Sinken des stationären Wertes zu beobachten gewesen wäre.

Die Genauigkeit der Messkombination war folgende: Das Elektrometer gestattete eine Kompensation bis gegen 0·1 Skalenteile auf dem Messdraht. Ablesbar waren die Skalenteile, leicht schätzbar die Zehntel. Da der Messdraht 1000 Skalenteile aufweist und an den Klemmen eines Akkumulators von 2 Volt lag, ergibt sich, dass 0·2 Millivolt schätzbar sind. Es wurde aber nur eine Genauigkeit von 1 Millivolt angestrebt, und daher die Potentialwerte in den Tabellen in Volt nur auf drei Stellen angegeben.

Für die Strommessung kam ein Drehspulengalvanometer von 270 Ohm Widerstand zur Verwendung. Die Empfindlichkeit war: Bei 2·5 m Skalenabstand: 1 Skalenteil $= 1$ mm $= 5{\cdot}4 \,.\, 10^{-9}$ Amp.

b) Messungen.

Da die Lichtpotentiale einen nicht unerheblichen Temperaturkoeffizienten haben (vgl. Titlestad, a. a. O. S. 282), so muss auf angenäherte Konstanz der Temperatur gesehen werden. Ich konnte jedoch auf eigentliche Temperaturregulierung verzichten. Die Zellen befanden sich bei der Untersuchung in einem grösseren ca. 20 Liter haltenden, wassergefüllten und mit Rührwerk versehenen Kasten. Die Temperatur betrug durchschnittlich 18° mit Schwankungen innerhalb grösserer Zeiträume um höchstens 1° nach oben oder unten. Bessere Konstanz der Temperatur wurde nicht erstrebt.

Die Belichtung der Zelle geschah durch ein Glasfenster des Wasserkastens. Als Lichtquelle wurde dabei eine Quarzquecksilberlampe benutzt, die immer auf 53 Volt und 3 Amp. einreguliert wurde, also ständig mit ca. 160 Watt belastet war.

Die Messungen wurden variiert in bezug auf Stromkreiswiderstand, Lichtstärke und Lösungszusammensetzung.

Ein Wort ist zu sagen über die Variation der Lichtstärke. Sie erfolgte durch einfache Abstandsänderung der Lampe. Die gewählten

Abstände waren 15, 30 und 60 cm. Nun gilt aber für die Quecksilberlampe das einfache Gesetz, wonach sich die Lichtstärke umgekehrt quadratisch mit der Entfernung ändert, nicht ohne weiteres, da sie nicht einen leuchtenden Punkt, sondern ein leuchtendes Band von etwa 6 cm Länge und ca. 5 mm Breite aufweist. Eine einfache Rechnung ergibt für einen auf der Symmetrielinie des leuchtenden Bandes liegenden Punkt, dass in diesem Fall die Lichtstärken mit der Entfernung in folgendem Verhältnis stehen: $\frac{J_1}{J} = \frac{a_2 \operatorname{arctg} \frac{x}{a_1}}{a_1 \operatorname{arctg} \frac{x}{a_2}}$, wo $x = 3$ cm und a_1 bzw. $a_2 = 15$ bzw. 30 und 60 cm. Dabei ist das leuchtende Band zu einer Geraden idealisiert.

Das Wesentliche an den mitzuteilenden Messungen ist: Es werden die Potentiale der belichteten wie der verdunkelten Elektrode während der Entnahme gemessener Ströme bestimmt.

Hier muss ich noch einem Einwand auf die Versuchsanordnung begegnen. Da die Elektrodenpotentiale während des Stromdurchganges gemessen werden, so ist die Stellung des Gelatine-KCl-Rohres (vgl. Fig. 1) prinzipiell verfehlt, denn auf diese Weise wird der Spannungsabfall von der Elektrode bis zur Mündung des Rohres mitgemessen. Nun ergibt sich aber im Hinblick auf die Grösse der Ströme und Widerstände, wie sie aus den folgenden Tabellen hervorgehen, dass dieser Spannungsabfall immer kleiner ist als 1 Millivolt, so dass wir ihn ruhig vernachlässigen können.

Das Datenmaterial dieser Messungen ist im Auszug in den Tabellen 1 bis 9 vereinigt.

Für alle in diesem Abschnitt mitzuteilenden Messungen ist als belichtete Elektrode immer ein und dieselbe verwendet worden, sofern nichts anderes in den betreffenden Tabellen ausdrücklich bemerkt ist.

Tabellen,

enthaltend Strom-Potentialmessungen an Urano — Uranylsulfatphotoketten, bei Variation von Stromkreiswiderstand, Lichtstärke und Lösungszusammensetzung (siehe folgende Seite).

Besprechung der Strompotentialmessungen.

Die in den Tabellen 1—9 niedergelegten Messungsdaten lassen sich sachgemäss nach folgenden Gesichtspunkten diskutieren:

Tabelle 1.

Lösungszusammensetzung: { 0·050-mol. UO_2SO_4 / 0·043-mol. $U(SO_4)_2$ } $^1/_1$-norm. H_2SO_4.

Elektroden: { I blankes Pt-Drahtnetz 2 . 2 cm / II platiniertes Pt-Blech 2 . 2·5 cm.

Lampenentfernung: 15 cm. Belastung: 3 Amp., 53 Volt.

Zeit	Potential I Volt	Potential II Volt	Strom 5·4 . 10^{-9} Amp.	Widerstand Ω	Belichtung
6. VI. 14					
1h 40	0·136	0·035	—	∞	Dunkel
1h 55	0·035	0·035	—	10^5	Hell
1 57	—	—	80·0	„	„
1 59	—	—	120·0	„	„
2 00	—	—	122·0	„	„
2 03	—	—	122·0	„	„
2 05	— 0·045	0·021	122·1	„	„
2 09	—	—	120·5	„	„
2 15	— 0·045	—	120·0	„	„
2 25	— 0·045	0·019	117·6	„	„
3 17	— 0·047	0·013	112·7	„	„
4 00	— 0·047	0·012	111·3	„	„
4h 00	—	—	—	5 . 10^4	Hell
4 03	— 0·036	0·009	167·0	„	„
4 06	— 0·036	0·008	164·0	„	„
4 15	— 0·036	0·007	161·2	„	„
4 45	— 0·036	0·007	158·0	„	„
4h 45	—	—	—	2 . 10^4	Hell
4 48	— 0·024	0·003	227·0	„	„
4 52	— 0·021	0·001	220·7	„	„
5 00	— 0·022	0·001	216·5	„	„
5 15	— 0·023	0·000	210·0	„	„
5 30	— 0·023	— 0·001	206·0	„	„
5h 32	—	—	—	3 . 10^5	Hell
5 34	— 0·062	0·005	38·5	„	„
5 37	— 0·060	0·011	44·2	„	„
5 41	— 0·060	0·014	46·2	„	„
5 50	— 0·060	0·016	47·5	„	„
6 00	— 0·060	0·018	48·5	„	„
6h 00	—	—	—	∞	Hell
6 02	— 0·071	0·019	—	„	„
6 05	— 0·071	0·022	—	„	„
6 25	— 0·072	0·029	—	„	„
6h 26	—	—	—	∞	Dunkel
6 28	— 0·049	—	—	„	„
6 35	— 0·022	—	—	„	„
6 45	— 0·008	—	—	„	„
6 55	— 0·002	0·031	—	„	„

Tabelle 2.

Lösungszusammensetzung: { 0·050-mol. UO_2SO_4 / 0·043-mol. $U(SO_4)_2$ } $^1/_1$-norm. H_2SO_4.

Elektroden: vgl. Tabelle 1.

Stromkreiswiderstand: 10^5 oder ∞. Belastung: 3 Amp., 53 Volt.

Zeit	Potential I Volt	Potential II Volt	Strom $5{\cdot}4 \cdot 10^{-9}$ Amp.	Lampen-abstand in cm	Wider-stand Ω	Belichtung
8. VI. 14						
3^h 02	0·034	0·035	—	15	∞	Dunkel
3^h 04	—	—	—	15	10^5	Hell
3 05	— 0·030	0·031	115·0	15	„	„
3 07	— 0·038	—	118·0	15	„	„
3 10	— 0·041	0·021	116·0	15	„	„
3 12	—	—	113·5	15	„	„
3 19	— 0·043	0·016	109·5	15	„	„
3 35	— 0·044	0·011	102·0	15	„	„
4 00	— 0·045	0·008	98·0	15	„	„
4^h 03	—	—	—	30	10^5	Hell
4 04	— 0·029	0·009	—	30	„	„
4 10	— 0·029	0·010	72·0	30	„	„
4 15	— 0·027	0·011	72·5	30	„	„
4 25	— 0·027	0·013	73·0	30	„	„
4 45	— 0·027	0·012	73·5	30	„	„
4^h 48	—	—	—	30	∞	Hell
4 50	— 0·051	—	—	30	„	„
5 00	— 0·052	0·024	—	30	„	„
5 11	— 0·052	0·026	—	30	„	„
5^h 12	— 0·035	—	—	60	∞	Hell
5 20	— 0·038	—	—	60	„	„
5 45	— 0·038	0·031	—	60	„	„
5^h 47	—	—	—	60	10^5	Hell
5 49	— 0·007	0·028	61·0	60	„	„
6 00	— 0·007	0·023	55·0	60	„	„
6 11	— 0·007	0·021	53·0	60	„	„
6^h 12	—	—	—	15	∞	Hell
6 16	— 0·061	—	—	15	„	„
6 25	— 0·067	0·025	—	15	„	„
6^h 25	—	—	—	—	∞	Dunkel

a) Einfluss von Änderungen des Stromkreiswiderstandes auf Potentiale und Stromstärken.

b) Stromstärke und Potentialverlauf in Beziehung zur Lichtstärke.

c) Stromstärke und Potentialverlauf in Beziehung zur Lösungszusammensetzung.

Tabelle 3.

Lösungszusammensetzung: 0·096-mol. UO_2SO_4 $^1/_1$-norm. H_2SO_4.

Elektroden: { I blankes Netz / II „ „ } (vgl. Tabelle 1).

Lampenabstand: 15 cm. Belastung: 3 Amp., 53 Volt.

Zeit	Potential I Volt	Potential II Volt	Strom $5{\cdot}4 \, . \, 10^{-9}$ Amp.	Widerstand Ω	Belichtung
6. VII. 14					
10h 00	0·340	0·360	—	∞	Dunkel
10h 00	—	—	—	∞	Hell
10 01	0·236	—	—	„	„
10 02	0·197	—	—	„	„
10 05	0·091	—	—	„	„
10 10	0·025	—	—	„	„
10 40	— 0·019	0·356	—	„	„
11 15	— 0·029	0·352	—	„	„
12 10	— 0·030	0·306	—	„	„
12h 15	—	—	—	$3 \, . \, 10^5$	Hell
12 16	0·010	—	—	„	„
12 17	—	—	81·5	„	„
12 18	0·012	0·132	—	„	„
12 20	0·011	0·125	71·0	„	„
12 37	0·001	0·097	60·0	„	„
12h 40	—	—	—	10^5	Hell
12 41	0·018	—	97·5	„	„
12 43	0·019	0·071	—	„	„
12 45	0·020	0·068	90·0	„	„
12h 45	—	—	—	∞	„
12 50	— 0·031	0·192	—	„	„
					Dunkel

Zuvor kann hinsichtlich sämtlicher vorstehender Messungen folgendes allgemein charakterisierende ausgesprochen werden: **Die maximalen Lichtpotentiale werden durch Stromentnahme stark herabgesetzt.** Die Stromstärke hat anfänglich ein Maximum oder erreicht es, je nachdem Stromschluss erst nach Erreichen des stationären Lichtpotentials oder schon zu Beginn der Belichtung eintritt (Fig. 2 und 3). Auf alle Fälle sinkt die Stromstärke von einem Höchstwerte schneller oder langsamer herab. Dieses Sinken ist ausser durch das Zurückgehen des Lichtpotentials bedingt durch Polarisation der Dunkelelektrode. Fortschreitendem Abnehmen des Stromes wirkt eine allmähliche Erholung des Lichtpotentials entgegen (Fig. 2 und 3). Die Polarisation an der Dunkelelektrode nimmt allmählich einen stationären

Tabelle 4.

Lösungszusammensetzung: 0·096-mol. UO_2SO_4 $^1/_1$-norm. H_2SO_4.

Elektroden: { I blankes Netz (vgl. Tabelle 1) (Belichtet)
II blankes Blech 2 . 2·5 (Dunkel)

Lampenabstand: 15 cm. Belastung: 3 Amp., 53 Volt.

Zeit	Potential I Volt	Potential II Volt	Strom 5·4 . 10^{-9} Amp.	Widerstand Ω	Belichtung
14. VII. 14					
12h 00	0·325	—	—	∞	Dunkel
12h 02	0·139	—	—	∞	Hell
12 05	0·048	0·351	—	„	„
12 20	— 0·011	—	—	„	„
12 40	— 0·021	0·348	—	„	„
1 20	— 0·029	0·327	—	„	„
2 00	— 0·033	0·299	—	„	„
2h 01	—	—	—	3 . 10^5	Hell
2 02	0·039	—	—	„	„
2 03	—	—	143·0	„	„
2 04	0·051	0·265	—	„	„
2 05	—	—	130·0	„	„
2 10	0·059	0·249	117·0	„	„
2 15	0·058	0·234	109·0	„	„
2 25	0·053	0·219	102·0	„	„
2 30	0·051	0·212	100·5	„	„
2h 30	—	—	—	1 . 10^5	Hell
2 31	0·100	—	—	„	„
2 33	0·104	—	174·0	„	„
2 40	0·104	0·183	148·0	„	„
2 50	0·095	0·170	140·5	„	„
3 10	0·084	0·154	131·5	„	„
4 00	0·070	0·139	127·0	„	„
4h 04	—	—	—	5 . 10^4	Hell
4 05	0·092	0·135	154·0	„	„
4 10	0·091	0·132	150·0	„	„
4 15	0·090	0·129	150·0	„	„
4h 16	—	—	—	3 . 10^3	Hell
4 18	0·122	0·123	—	„	„
4 19	—	—	186·0	„	„
4 24	0·117	0·118	175·5	„	„
4 45	0·109	0·110	170·5	„	„
4h 45	—	—	—	∞	Hell
4 46	0·002	—	—	„	„
4 50	— 0·019	—	—	„	„
5 00	— 0·035	0·155	—	„	„
5 10	— 0·037	0·164	—	„	„

Tabelle 5.

Lösungszusammensetzung: $\left\{ \begin{array}{l} 0.087\text{-mol. } UO_2SO_4 \\ 0.009\text{-mol. } U(SO_4)_2 \end{array} \right\}$ $^1/_1$-norm. H_2SO_4.

Elektroden: I und II (vgl. Tabelle 1).

Lampenabstand: 15 cm. Belastung: 3 Amp., 53 Volt.

Zeit	Potential I Volt	Potential II Volt	Strom $5.4 \cdot 10^{-9}$ Amp.	Widerstand Ω	Belichtung
9. V. 14					
3h 47	0.052	0.067	—	∞	Dunkel
3h 48	—	—	—	∞	Hell
3 50	— 0.068	—	—	"	"
3 53	— 0.072	—	—	"	"
4 00	— 0.073	0.066	—	"	"
4 47	— 0.074	—	—	"	"
4h 50	—	—	—	10^6	Hell
4 52	— 0.051	0.044	172.0	"	"
5 00	— 0.053	0.036	162.0	"	"
5 10	— 0.053	0.029	156.0	"	"
5 47	— 0.055	0.026	148.0	"	"
5h 49	—	—	—	$3 \cdot 10^5$	Hell
5 50	— 0.065	0.031	57.5	"	"
6 01	— 0.065	0.035	62.5	"	"
6 20	— 0.065	0.039	64.0	"	"
6h 20	—	—	—	∞	Dunkel
6 22	— 0.056	—	—	"	"

Wert an. Dieses Verhalten, das bei allen diesen Messungen wiederkehrt, wird durch Fig. 2 und Fig. 3 veranschaulicht, die der Tabelle 1 und 4 entnommen sind. Die Figuren bringen den Verlauf der beiden Potentiale und der Stromstärke zur Darstellung.

a) Einfluss von Änderungen des Stromkreiswiderstandes auf Potentiale und Stromstärken.

Ändert man bei einem galvanischen Element den Stromkreiswiderstand, so ändert sich umgekehrt proportional der Strom, vorausgesetzt, dass die E. K. der Kette hierbei konstant bleibt, d. h. das Element unpolarisierbar ist. Dies ist nun im allgemeinen nicht der Fall, sondern die Elektroden polarisieren sich mehr oder minder. Im Grenzfall kann die Polarisation an einer Elektrode so weit gehen, dass die sogenannten Grenzströme auftreten, deren Stärke nur durch die Diffusionsgeschwindigkeit desjenigen Ions bestimmt ist, dessen Verarmung in der Elektrodenschicht die Polarisation verursacht. Diese Grenzströme sind

Tabelle 6.

Lösungszusammensetzung: $\left\{\begin{array}{l} 0{\cdot}061\text{-mol. } UO_2SO_4 \\ 0{\cdot}033\text{-mol. } U(SO_4)_2 \end{array}\right\}$ $^1/_1$-norm. H_2SO_4.

Elektroden: I und II (vgl. Tabelle 1).

Lampenabstand: 15 cm. Belastung der Lampe: 3 Amp., 53 Volt.

Zeit	Potential I Volt	Potential II Volt	Strom $5{\cdot}4 . 10^{-9}$ Amp.	Wider-stand Ω	Belichtung
18. VII. 14					
9h 45	0·008	0·022	—	∞	Dunkel
9h 47	—	—	—	∞	Hell
9 48	— 0·047	—	—	"	"
9 50	— 0·063	—	—	"	"
9 55	— 0·071	—	—	"	"
10 40	— 0·081	—	—	"	"
11 30	— 0·082	0·019	—	"	"
11h 30	—	—	—	10^5	Hell
11 31	— 0·032	—	—	"	"
11 32	—	—	80·5	"	"
11 33	— 0·033	—	—	"	"
11 35	— 0·033	0·007	72·5	"	"
11 45	— 0·035	0·001	67·5	"	"
12 15	— 0·035	0·001	63·5	"	"
12h 15	—	—	—	$3 . 10^5$	Hell
12 18	— 0·055	—	—	"	"
12 20	— 0·055	0·003	36·0	"	"
12 25	— 0·053	0·003	36·5	"	"
12 35	— 0·056	0·003	37·0	"	"
12h 36	—	—	—	∞	Hell
12 45	— 0·080	—	—	"	"
1 45	— 0·081	—	—	"	"
1h 45	—	—	—	∞	Dunkel
1 51	— 0·043	—	—	"	"
2 40	— 0·010	—	—	"	"

bekanntlich in ihrer Grösse unabhängig von der angelegten E. K. Entnimmt man einem so weitgehend polarisierten Element Strom bei verschiedenen Stromkreiswiderständen, so wird man nicht erwarten dürfen, Strom und Widerstand auch nur angenähert umgekehrt proportional zu finden, vielmehr wird sich der Strom innerhalb gewisser Grenzen als ziemlich unabhängig vom Stromkreiswiderstand erweisen. Bei seinen lichtelektrischen Untersuchungen an Farbstoffzellen fand Goldmann[1]),

[1]) a. a. O.

Tabelle 7.

Lösungszusammensetzung: $\left\{\begin{array}{l}0{\cdot}010\text{-mol. } UO_2SO_4\\ 0{\cdot}085\text{-mol. } U(SO_4)_2\end{array}\right\}$ $^1/_1$-norm. H_2SO_4.

Elektroden: I und II (vgl. Tabelle 1).

Lampenabstand: 15 cm. Belastung der Lampe: 3 Amp., 53 Volt.

Zeit	Potential I Volt	Potential II Volt	Strom $5{\cdot}4 \cdot 10^{-9}$ Amp.	Widerstand Ω	Belichtung
22. VII. 14					
10^h 02	0·004	— 0·010	—	∞	Dunkel
10^h 05	—	—	—	∞	Hell
10 06	— 0·036	—	—	„	„
10 35	— 0·085	—	—	„	„
12 05	— 0·087	— 0·008	—	„	„
12^h 05	—	—	—	10^5	Hell
12 06	— 0·043	—	—	„	„
12 07	—	—	50·5	„	„
12 10	— 0·043	— 0·020	44·0	„	„
12 15	— 0·043	— 0·022	40·0	„	„
12^h 16	—	—	—	$2 \cdot 10^5$	Hell
12 18	— 0·052	—	—	„	„
12 20	— 0·052	— 0·021	29·5	„	„
12 30	— 0·054	— 0·021	30·5	„	„
12^h 32	—	—	—	$3 \cdot 10^5$	Hell
12 35	— 0·059	— 0·020	25·0	„	„
12 45	— 0·061	— 0·019	25·0	„	„
12^h 46	—	—	—	∞	Hell
12 47	— 0·083	—	—	„	„
2 25	— 0·090	—	—	„	„

wie eingangs dieses Abschnittes erwähnt, eine ziemlich weitgehende Unabhängigkeit der Stromstärke vom Stromkreiswiderstand. Nun hätte die Anwendung jener bekannten Tatsachen über die Grenzströme hier eigentlich sehr nahe gelegen. Goldmann denkt auch an die Möglichkeit einer chemischen Polarisation an den Elektroden, versucht aber nachzuweisen, dass die Annahme einer derartigen Polarisation nicht imstande sei, den Tatsachen Rechnung zu tragen. Auf seinen Beweis werde ich nachher zurückkommen.

Meine Versuche ergeben nun im Falle der Urano—Uranylsulfatphotoketten eine starke Veränderlichkeit der Stromstärke mit dem Widerstand, die im allgemeinen nicht bis zur umgekehrten Proportionalität geht, in ganz speziellen Fällen es jedoch tut, während sich aber auch Bedingungen schaffen liessen, unter denen eine angenäherte Konstanz der Strom-

Tabelle 8.

Lösungszusammensetzung: $\left\{ \begin{array}{l} 0.061\text{-mol. } UO_2SO_4 \\ 0.033\text{-mol. } U(SO_4)_2 \end{array} \right\}$ $^1/_1$-norm. H_2SO_4.

Elektroden: $\left\{ \begin{array}{l} \text{I platiniertes } Pt\text{-Drahtnetz 2.2 cm (vgl. Tabelle 9).} \\ \text{II platiniertes Blech (vgl. Tabelle 1).} \end{array} \right.$

Lampenentfernung: 15 cm. Belastung der Lampe: 3 Amp., 53 Volt.

Zeit	Potential I Volt	Potential II Volt	Strom 5·4 . 10^{-9} Amp.	Widerstand Ω	Belichtung
21. VII. 14					
10^h 25	0·020	0·022	—	∞	Dunkel
10^h 25	—	—	—	∞	Hell
10 32	— 0·041	—	—	"	"
10 50	— 0·056	—	—	"	"
12 00	— 0·056	0·019	—	"	"
12^h 00	—	—	—	10^5	Hell
12 01	— 0·055	—	125·0	"	"
12 02	—	—	113·0	"	"
12 07	— 0·055	— 0·001	97·0	"	"
12 15	— 0·055	— 0·008	87·0	"	"
12^h 15	—	—	—	∞	Hell
12 30	— 0·056	—	—	"	"
12 40	— 0·056	—	—	"	"
12^h 40	—	—	—	∞	Dunkel
12 42	— 0·045	—	—	"	"
12 55	— 0·024	—	—	"	"

stärke bei Widerstandsänderung eintrat. Fig. 2 aus Tabelle 1 veranschaulicht einen Versuch, der mittlere Verhältnisse aufweist, d. h. weder umgekehrte Proportionalität zwischen Stromstärke und Widerstand, noch Konstanz der Stromstärke bei Widerstandsänderung zeigt. Man sieht, dass die Stromkurven, die den einzelnen Widerständen entsprechen, erheblich auseinanderliegen, obschon eine Tendenz zur Annäherung unverkennbar ist. Weiter zeigt sich die Erholung des Lichtpotentials beim Abnehmen der Stromstärke, also gerade das, was man erwartet, wenn man den Abfall des maximalen Lichtpotentials der Elektrode als eine chemische Polarisation derselben ansieht.

Die Verhältnisse, wie sie durch Fig. 2 dargestellt werden, sind ähnlich denjenigen, die Goldmann auf S. 498 seiner Abhandlung, Fig. 13 zur Demonstration des Beweises heranzieht, dass bei seinen Farbstoffphotoketten nicht von der Änderung des chemischen Potentials an der belichteten Elektrode die Rede sein könne. Ich möchte an dieser Stelle kurz auf diesen Beweis eintreten. Er gipfelt in der Behauptung, dass

Tabelle 9.

Lösungszusammensetzung: $\left\{ \begin{array}{l} 0.054\text{-mol. } UO_2SO_4 \\ 0.010\text{-mol. } U(SO_4)_2 \end{array} \right\}$ $^1/_1$-norm. H_2SO_4.

Elektroden: { I platiniertes *Pt*-Drahtnetz 2 . 2 cm. II platiniertes Blech (vgl. Tabelle 1).

Lampenentfernung: 15 cm. Belastung der Lampe: 3 Amp., 53 Volt.

Zeit	Potential I Volt	Potential II Volt	Strom 5·4 . 10^{-9} Amp.	Widerstand Ω	Belichtung
19. VI. 14					
9h 45	0·036	0·042	—	∞	Dunkel
9h 45	—	—	—	∞	Hell
9 46	0·023	—	—	„	„
10 20	— 0·044	—	—	„	„
1 00	— 0·055	0·039	—	„	„
2 15	— 0·055	0·038	—	„	„
2h 15	—	—	—	10^5	Hell
2 16	— 0·054	—	—	„	„
2 17	—	—	165·0	„	„
2 25	— 0·054	0·022	142·5	„	„
2 40	— 0·054	0·012	125·0	„	„
2h 45	—	—	—	∞	Hell
4 02	— 0·054	0·024	—	„	„
4h 10	—	—	—	3 . 10^5	Hell
4 15	— 0·054	0·021	47·0	„	„
5 10	— 0·054	0·011	41·0	„	„

man die Differenz zwischen dem Lichtpotential im stromlosen Zustand und dem Lichtpotential bei Stromentnahme nicht als eine Polarisation an der belichteten Elektrode deuten dürfe, da diese Differenz bei fortdauerndem Stromschlusse abnimmt, was mit ihrer Deutung als Polarisation unvereinbar wäre. Die Abnahme jener Differenz ist zu erwarten; sie muss eintreten, weil bei Stromentnahme die Entwicklung des Lichtpotentials nicht allein weniger weit führt, sondern auch eine langsamere sein muss. Dies steht in keinem Widerspruch mit der Annahme, das Lichtpotential beruhe auf einem veränderten chemischen Potential der belichteten Lösung, denn es ist klar, dass bei Stromentnahme die Änderung des chemischen Potentials an der belichteten Elektrode langsamer sein muss als im stromlosen Zustand der Kette. Da man also der Abnahme jener Differenz eine Abnahme des chemischen Potentialunterschiedes im stromlosen und stromführenden Zustand ohne Widerspruch zuordnen kann, ist auch nicht einzusehen, warum sie nicht als chemische Polarisation gedeutet werden könne. Da bei Goldmann das

Potential der belichteten Elektrode bis auf weniger als 1 Millivolt mit dem der Dunkelelektrode zusammenfällt — im Gegensatz zu unserem Fall (Fig. 2) — so sind seine Zellen vom chemischen Standpunkt aus als **ausserordentlich polarisierbar anzusehen, und die Konstanz der Stromstärke bei verschiedenen Widerständen ist dann nicht weiter verwunderlich.**

Jedenfalls lassen sich die von mir beobachteten Potential- und Stromverhältnisse an Urano—Uranylsulfatzellen, wie sie in der Tabelle 1, aber auch in allen weiter mitzuteilenden Resultaten diesbezüglicher

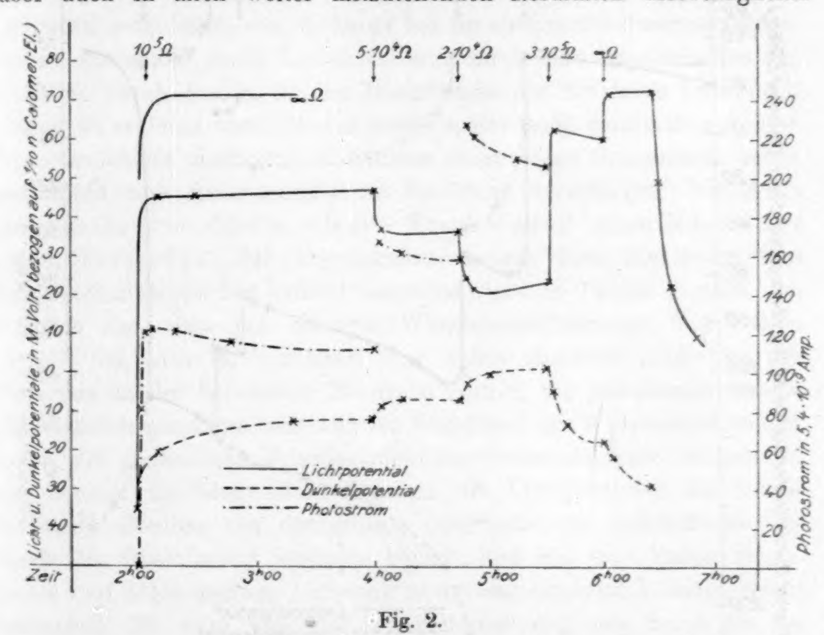


Fig. 2.

Messungen zum Ausdruck kommen, restlos durch das Ohmsche Gesetz und Heranziehung einer der chemischen Polarisation vollkommen analogen Erscheinung erklären. Ich werde daher nicht anstehen, im folgenden die Ausdrücke: Polarisation und Polarisierbarkeit in dem uns gewohnten Sinne zu verwenden.

In Fig. 3 sind weitere an reiner Uranylsulfatlösung angestellte Messungen, der Tabelle 4 entnommen, dargestellt. Dunkelelektrode ist hier ein blankes *Pt*-Blech von 2.2·5 cm. Etwas wesentlich Verschiedenes von Fig. 2 kommt darin nicht vor, doch treten einige Eigentümlichkeiten hervor, die bemerkenswert sind. Die Polarisierbarkeit der Zelle ist erheblich grösser als bei der Zelle von Fig. 2. Dies hat zur Folge, dass die Stromkurven für verschiedene Stromkreiswiderstände

viel näher zusammenrücken als dort, die Ströme fallen viel rascher ab, und die Polarisation nimmt in stärkerem Masse ab mit abnehmender Stromstärke, d. h. das Lichtpotential erholt sich in stärkerem Masse. Der Goldmannsche Fall der Unabhängigkeit der Stromstärke von Änderungen des Widerstandes ist hier annähernd erfüllt. Bei einer Änderung des Widerstandes von $3 . 10^5$ Ohm auf $3 . 10^2$ Ohm verdoppelt sich der Strom, von $5 . 10^4$ Ohm auf $3 . 10^2$ Ohm ändert sich der Strom

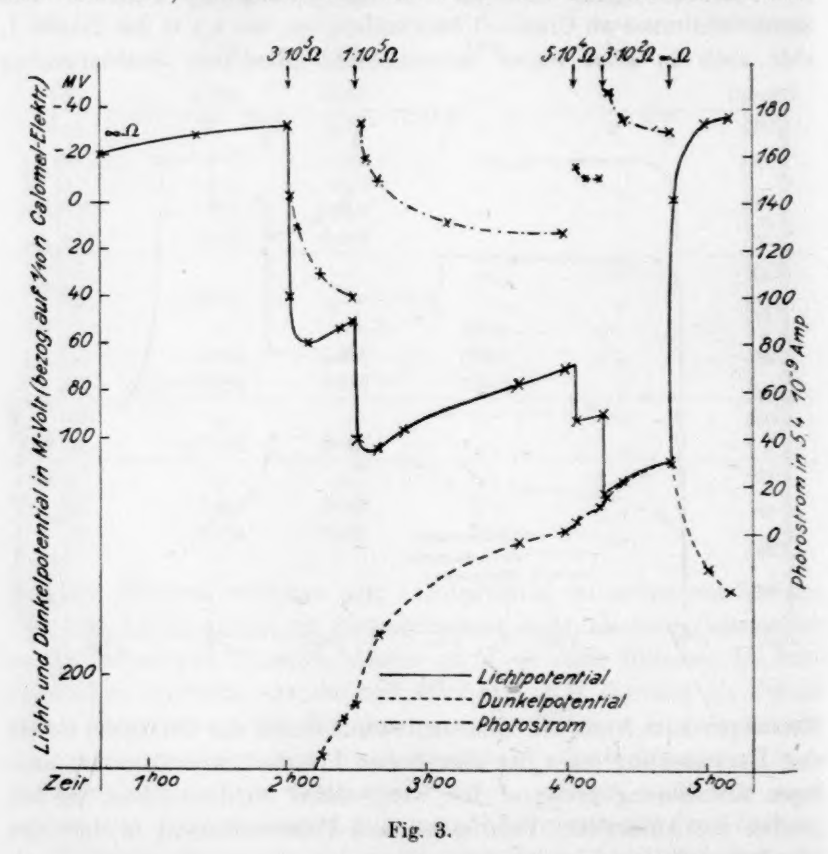


Fig. 3.

um nicht mehr als etwa 20 %, und doch kann dies alles als eine Folge der Polarisation der beiden Elektroden angesehen werden. Bei Vergrösserung der Polarisation an der Dunkelelektrode durch Verwendung eines blanken *Pt*-Drahtnetzes sucht eine rapide Polarisation dieser Elektrode den Strom zu verkleinern (Tabelle 3). Dem wirkt entgegen ein Zurückgehen der Polarisation an der belichteten Elektrode, eine Erholung des Lichtpotentials.

Ein sehr interessanter Fall liegt in den Resultaten von Tabelle 8 und Tabelle 9 vor. Es war dort mit der nicht leicht polarisierbaren platinierten Blechelektrode als Dunkelelektrode und einem sehr vollkommen und grob platinierten Drahtnetz von der Grösse der sonst verwendeten blanken Netzelektroden als belichteter Elektrode gearbeitet worden. Beide Tabellen lassen erkennen, dass im stromlosen Zustand eine Negativierung auch an der platinierten Elektrode auftritt; ihre Entwicklung ist aber bedeutend langsamer, und das Maximum nicht so gross wie bei der blanken Elektrode. Diese Erscheinung ist schon Titlestad aufgefallen, und E. Baur hat sie entsprechend seinen theoretischen Ansichten, durch Lokalströme, durch eine Depolarisation der Elektrode durch dunkle, in den Hohlräumen der Elektrode befindliche Lösung zu erklären versucht. Ich werde später noch mehrmals auf diese Eigentümlichkeit platinierter Elektroden hinzuweisen Gelegenheit haben und werde eine etwas modifizierte Erklärung vorschlagen. Die Aufladungstheorie dürfte dieser Erscheinung ziemlich ratlos gegenüberstehen. Bei Stromentnahme zeigen diese Elektroden nun eigentümlicherweise fast keine Polarisation, und in Tabelle 9 stellt sich der Fall dar, dass bei mässiger Widerstandsänderung: $3 \cdot 10^5$ Ohm $\rightarrow 10^5$ Ohm, also im Verhältnis 3:1 keine messbare Änderung des Potentials an der belichteten Elektrode eintritt, die gemessenen Ströme also ziemlich genau im umgekehrten Verhältnis der Widerstände stehen, sofern die gemessenen Polarisationen der Dunkelelektrode berücksichtigt werden. Es hängt diese Konstanz des Lichtpotentials bei Stromentnahme offenbar von der grossen Oberfläche der Elektrode ab, die durch die Platinierung zustande kommt und die eine kleine Stromdichte und daher geringe Änderung in der angrenzenden Lösungsschicht hervorruft. Es wäre also hier der Fall realisiert, dass durch die Belichtung an der Elektrode ein konstantes Potential auftritt, konstant auch bei Änderung des Stromkreiswiderstandes innerhalb gewisser Grenzen, der Fall also, dessen Nichtvorkommen bei seinen Farbstoffzellen von Goldmann als Stütze seiner Theorie angesehen wird.

Die vorstehend geschilderten Messungen an Uransalzphotoketten zeigen die ganze Mannigfaltigkeit der Potential- und Stromverhältnisse, die in einem gewöhnlichen galvanischen Element auftreten können, von der Unabhängigkeit der Stromstärke vom Widerstand im Gebiet der Grenzströme bis zur genauen Gültigkeit des Ohmschen Gesetzes, und die Ursache für diese Mannigfaltigkeit liegt allein in den verschiedenen Polarisationsverhältnissen der gemessenen Photoketten. Nichts in den mitgeteilten Strompotentialmessungen deutet auf Verhältnisse, die

nicht durch die gewöhnliche chemische Theorie galvanischer Ketten ihre Erklärung finden könnten.

b) Stromstärke und Potentialverlauf in Beziehung zur Lichtstärke.

Die Beziehung zwischen Lichtstärke und Stromstärke beim Becquereleffekt wurde in den bisherigen Arbeiten[1]) zum Teil linear befunden, zum Teil wurde allerdings, so von Goldmann[2]), bei grossen Lichtstärken ein Zurückbleiben hinter der Proportionalität beobachtet. Für unseren Fall der Uransulfatketten ist von Baur und Titlestad eine logarithmische Abhängigkeit des maximalen Lichtpotentials nachgewiesen. Über die Beziehung zwischen Stromstärke und Lichtstärke bei unseren Photoketten lässt sich über die zu erwartenden Verhältnisse folgendes vorhersagen: Findet durch Stromentnahme eine so vollkommene Depolarisation statt, dass die Bestrahlungsprodukte an der Elektrode keine erhebliche Konzentration erreichen oder kein nennenswerter Potentialhub der bestrahlten gelösten Stoffe eintritt, also die ganze durch das Licht unmittelbar an der Elektrode verursachte Lösungsänderung durch Stromlieferung rückgängig gemacht wird, so werden wir Proportionalität der Stromstärke und Lichtstärke vorfinden. Vergrössert man die Lichtstärke und soll die Stromstärke im selben Verhältnis grösser werden, so setzt das eine proportionale Vergrösserung der E.K. voraus, was nur möglich ist, wenn sich die Konzentration der Lichtprodukte in bestimmter Weise vergrössert. Mit Zunahme dieser Konzentration treten aber mehr und mehr die sogenannten „Verluste" in den Vordergrund, sie bewirken eine Rückkehr des Systems zum Dunkelzustand, die nicht durch Stromlieferung vermittelt ist, und bewirken so ein Aufhören der proportionalen Beziehung; die Stromstärke wächst in geringerem Maße mit der Lichtstärke, als sie durch lineare Relation gegeben ist. Proportionales Verhalten ist nur möglich, wenn die Depolarisation gut, d. h. die Konzentration der Bestrahlungsprodukte klein bleiben, also die Verluste klein sind. Dies wird ermöglicht durch kleinen Stromkreiswiderstand, geringe Polarisation der Dunkelelektrode und kleine Lichtstärke. Ist die Depolarisation gering, wie das bei hohem Stromkreiswiderstand oder starker Polarisation der Dunkelelektroden der Fall ist, oder auch bei Verwendung jener schwer polarisierbaren platinierten Elektroden als belichteter Elektroden (siehe S. 407), so wird die Beziehung zwischen Stromstärke und Lichtstärke gegeben sein durch die Relation zwischen Lichtpotential und Lichtstärke. Die Verhältnisse, die sich bei Variation der Licht-

[1]) Hierüber vgl. Ries: Das Licht usw., Leipzig 1909, S. 189.

[2]) a. a. O.

stärke bieten können, sind somit verhältnismässig leicht zu übersehen und fördern kaum Neues zutage. Ich glaubte daher auf eine eingehende diesbezügliche Untersuchung verzichten zu können, begnügte mich vielmehr mit einem orientierenden Versuch, der in Tab. 2 enthalten ist. Die Tabelle enthält auch die gemessenen maximalen Lichtpotentiale ($\Omega = \infty$) für die Lichtstärken I (Lampenabstand = 15 cm), II (30 cm), III (60 cm). Wir sehen, dass diese Potentiale sich um annähernd gleiche Beträge unterscheiden, während die Lichtstärken im Verhältnis 1:4:16 stehen; es zeigt sich also das von Baur und Titlestad gefundene logarithmische Verhalten. Diese Lichtstärkeverhältnisse ergeben sich nach der auf S. 395 stehenden Formel ziemlich genau, wie sie hier angesetzt sind. Ganz ähnlich, wie sich die Lichtpotentiale um ziemlich gleiche Beträge unterscheiden, so sind auch die stationären Stromwerte um annähernd gleichviel verschieden, wenn die Lichtstärken im Verhältnis 1:4:16 stehen. Für die Lampenentfernung

		Differenz
15 cm finden wir die stationäre Stromstärke	99	
		26
30 „ „ „ „ „ „	73	
		23
60 „ „ „ „ „ „	50	

Genau kann die logarithmische Beziehung natürlich ja nicht gelten, da doch immerhin eine erhebliche Polarisation an der belichteten Elektrode vorhanden ist und auch die Polarisation an der Dunkelelektrode die ganze Erscheinung etwas trübt. Jedenfalls finden wir uns hier in einem Gebiet ausgesprochen unproportionalen Verhaltens von Strom- und Lichtstärke.

c) Stromstärke und Potentialverlauf in ihrer Beziehung zur Lösungszusammensetzung.

Wir wissen aus den Arbeiten von Titlestad und Schiller, sowie auch von Samsonow, dass das Verhalten der Potentiale der belichteten Elektrode in eminentem Maße von der Lösungszusammensetzung abhängt. Es ergab sich, dass das maximale Lichtpotential, dass auch das Anklingen in uranylreichen Lösungen rascher ist als in uranoreichen, während Umgekehrtes vom Abklingen gilt. Angesichts dieser starken Einflüsse der Lösungszusammensetzung auf die Lichtpotentiale war die Frage gegeben, ob solche Einflüsse auch auf die Stromverhältnisse vorhanden sind. Es wurden daher Strompotentialmessungen an verschieden zusammengesetzten Lösungen durchgeführt, und ihr Ergebnis sind die Tabellen 1 bis 9.

Es fragt sich nun, nach welchen Gesichtspunkten die Beurteilung eines Einflusses der Zusammensetzung auf die Stromverhältnisse zu er-

folgen hat. Offenbar kann hierzu nicht einfach die blosse Feststellung genügen, dass bei gleichen Widerstandsverhältnissen die eine Lösungszusammensetzung bei derselben Lichtstärke eine grössere Stromstärke ergibt als eine andere, denn es ist ja die im Licht auftretende Spannungsdifferenz an der Zelle abhängig von der Lage des Dunkelpotentials, d. h. eben abhängig von der Zusammensetzung. Ferner sehen wir bei Stromentnahme eine Polarisation an der belichteten Elektrode auftreten, die ja ebenfalls wieder von der Zusammensetzung abhängen kann und so die Stromstärke ebenfalls beeinflusst. Doch führt uns gerade dieser Umstand auf eine Möglichkeit, zu einer sachgemässen Diskussion dieser Versuche zu gelangen. Wenn wir den Einfluss der Zusammensetzung auf die bei ein und derselben belichteten Elektrode, bei ein und derselben Lichtstärke und Stromstärke auftretende Polarisation an der belichteten Elektrode studieren, gewinnen wir direkt einen Maßstab für die Stromabgabefähigkeit der verschiedenen Lösungszusammensetzungen. Einer Zusammensetzung, die bei gleicher Stromentnahme an der belichteten Elektrode unter sonst genau gleichen Verhältnissen stärkere Polarisation ergibt als eine andere, werden wir ein geringeres Vermögen zur Stromlieferung zuschreiben; wir gewinnen damit ein gewisses Mass für die Lichtempfindlichkeit der betreffenden Lösung. Dieser Gesichtspunkt war wegleitend für die Zusammenstellung der Fig. 4. Es sind für die einzelnen untersuchten Zusammensetzungen aus den Daten der entsprechenden Tabellen die Kurven aufgezeichnet, die die Zusammenhänge zwischen Polarisation und Stromstärke darstellen. Wenn auch die Einordnung der Punkte in die Kurven zu wünschen übrig lässt, so ist doch nicht zu verkennen, dass es für kleine Stromstärken und dementsprechend kleine Polarisationen annähernd gerade Linien sind, die durch den Nullpunkt gehen. Bei grossen Stromstärken wird der Verlauf der Kurven unklar. Was zunächst in die Augen fällt, sind die grossen Unterschiede in der Steilheit der Kurven für die verschiedenen Zusammensetzungen. Die Steilheit ist aber hier ein Mass für die Stärke der Polarisation, so dass damit deren starke Abhängigkeit von der Zusammensetzung feststeht. Die Art dieser Abhängigkeit ist nun derart, dass die uranoreichen Zusammensetzungen viel stärker polarisierbar sind als die uranylreichen bei gleichem Gehalt an Gesamturan. Eine merkwürdige Ausnahme von dieser Regelmässigkeit macht das reine Uranylsulfat (Kurve III), das sich viel stärker polarisierbar erweist als z. B. die Lösung der Tabelle 1. Dieses Verhalten werde ich später aus der Theorie des Becquereleffektes heraus zu begründen versuchen.

Als Resultat bezüglich der Stromlieferungsfähigkeit können wir nun folgendes aussprechen: Die Stromlieferungsfähigkeit fällt gegen das reine Uranosulfat hin zu immer kleineren Werten ab, und wenn wir extrapolieren, wird sie für reines Uranosulfat wohl Null. Gegen reines Uranylsalz hin steigt sie dagegen stark an, erreicht ganz nahe dem reinen Uranylsulfat ein Maximum, um dann im Gebiet des analytisch reinen Salzes sehr stark abzufallen.

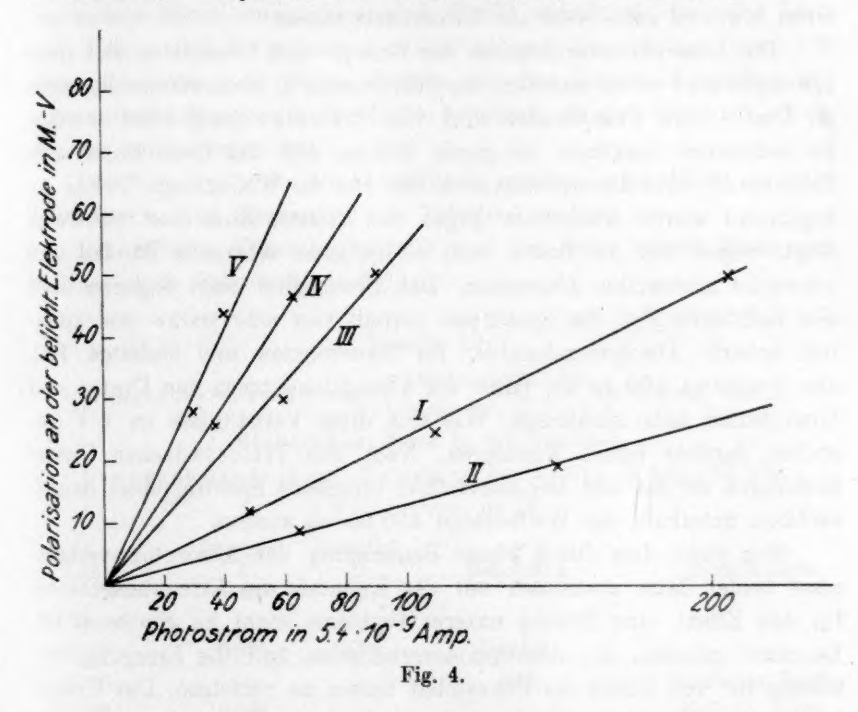


Fig. 4.

II. Der lichtempfindliche Systemteil.

Bei Untersuchungen über die Einwirkung des Lichtes auf ein zusammengesetztes System ist es immer von grösster Wichtigkeit, zu wissen, an welchem Systemteil der primäre photochemische Vorgang einsetzt. Im allgemeinen wird man bei solchen Entscheidungen durch das Grothusssche Gesetz geleitet. Man stellt fest, in welchem Gebiet des Spektrums die untersuchte Lichtwirkung ihr Maximum aufweist, und spricht dann denjenigen Systemteil als den empfindlichen an, der in jenem Gebiet Absorption, womöglich selektive Absorption zeigt. Tatsächlich sind die Absorptionsverhältnisse zusammengesetzter Systeme häufig durch Zusammenfallen von Absorptionsbanden der Komponenten

so kompliziert, dass eine Entscheidung auf so einfache Art und Weise nicht möglich ist. Diese Erschwerung tritt nun bei den Urano—Uranylgemischen in ausgesprochener Weise zutage. Das Empfindlichkeitsgebiet bezüglich des Becquereleffektes ist von Titlestad (a. a. O. S. 295) durch Anwendung von Lichtfiltern bestimmt worden; er fand ein Maximum des Effektes im Gebiet der blauen Strahlen; das Maximum ist aber flach, und das Erregungsgebiet erstreckt sich ziemlich weit gegen das Grün hin und auch wohl ins Ultraviolett hinein.

Die Absorptionsverhältnisse der Uranyl- und Uranosalze und ihrer Lösungen sind schon mehrfach studiert worden[1]. Absorptionsmessungen an Urano- und Uranylsulfat sind von Titlestad ausgeführt worden, im sichtbaren Spektrum bis gegen 400 $\mu\mu$. Für das Uranylsulfat gibt Titlestad[2] eine Absorptionskurve, die von der Wellenlänge 500 $\mu\mu$ an beginnend starke Absorption gegen das violette Ende des Spektrums zeigt. Gegen Rot zu finden sich einige ganz schwache Banden und schwache allgemeine Absorption. Das Uranosulfat zeigt dagegen über den sichtbaren Teil des Spektrums verteilt vier sehr starke und ziemlich scharfe Absorptionsbanden. Im blauvioletten und violetten Teil, also von etwa 460 $\mu\mu$ ab, fallen die Absorptionskurven von Urano- und Uranylsulfat nahe zusammen. Wie sich diese Verhältnisse im *UV* gestalten, darüber fehlen Messungen. Nach den Titlestadschen Untersuchungen ist das den Becquereleffekt erregende Spektralgebiet hauptsächlich unterhalb der Wellenlänge 450 $\mu\mu$ zu suchen.

Man sieht, dass durch blosse Betrachtung der Absorptionsverhältnisse beider Salze zusammen mit der Kenntnis des Erregungsgebietes für den Effekt, eine Lösung unseres Problems nicht zu gewinnen ist. Es wäre geboten, die Absorptionsverhältnisse und die Erregungsverteilung für den Effekt ins Ultraviolett hinein zu verfolgen. Das Uranyl besitzt im *UV* Absorptionsbanden, ob auch das Uranosalz in diesem Teil des Spektrums absorbiert, ist noch unbekannt, ebenso ob Erregung des Effektes stattfindet.

Das Uranylsulfat absorbiert bei gleicher molarer Konzentration, die den Becquereleffekt erregenden Linien des *Hg*-Spektrums in stärkerem Masse als das Uranosulfat. Ich habe das festgestellt durch Messung

---

[1] Bezüglich der Arbeiten über das Absorptionsspektrum der Uransalze und ihrer Lösungen, soweit sie vor das Jahr 1907 fallen, verweise ich auf Kaysers Handbuch der Spektroskopie, Bd. 3 und auf G. Rudorf, Jahrb. d. Radioakt. u. Elektronik 1907, S. 422.

[2] An neueren Arbeiten sind ausser der Titlestadschen zu erwähnen: Nichols u. Merrit, Phys. Rev. **33**, 354 (1911); Jones u. Strong, Amer. Chem. Journ. **43**, 37 (1910).

des Effektes beim Vorschalten gleicher Schichten von Urano- bzw. Uranylsulfatlösung gleicher molarer Konzentration.

Die erregenden Linien des *Hg*-Spektrums, wenigstens soweit sie im Sichtbaren liegen, habe ich ermittelt durch Verwendung zweier Lichtfilter. Das eine, eine $K_2Cr_2O_7$-Lösung schnitt, spektroskopisch untersucht, die blauen und violetten Linien vollständig ab und liess durch die blaugrüne $\lambda = 490\,\mu\mu$, grüne $\lambda = 546\,\mu\mu$, gelbe $\lambda = 570\,\mu\mu$. Das andere Filter, ammoniakalisches $CuSO_4$ schnitt ab die gelbe Linie $\lambda = 570\,\mu\mu$ und die grünen $\lambda = 546\,\mu\mu$ und $\lambda = 490\,\mu\mu$. Vom *UV* etwa der Linie $\lambda = 360\,\mu\mu$ dürften in allen meinen Versuchen nur unbedeutende Mengen in die Zelle gelangen, da das Licht 0·5—1 cm Glas zu durchdringen hat.

Die Versuche mit den Lichtfiltern wurden ausgeführt an jener Zelle, die zu den Messungen von Tabelle 1 gedient hat.

Die näheren Versuchsumstände und die Daten dieser Messungen finden sich in Tabelle 10 und 11.

Tabelle 10.

Lösungszusammensetzung: $\left\{ \begin{array}{l} 0{\cdot}050\text{-mol. } UO_2SO_4 \\ 0{\cdot}043\text{-mol. } U(SO_4)_2 \end{array} \right\}$ $^1/_1$-norm. H_2SO_4.

Elektroden: I und II, vgl. Tabelle 1.

Lampenabstand: 15 cm. Belastung der Lampe: 3 Amp., 53 Volt.

Widerstand: $10^5\,\Omega$.

Zeit	Potential I Volt	Potential II Volt	Belichtung	Bemerkungen
3. VI. 14				
11h 15	0·036	0·036	Dunkel	—
11h 30	—	—	Hell	Belichtung durch
11 32	0·026	—	„	$K_2Cr_2O_7$- Filter
12 08	0·009	—	„	—
1 00	0·010	—	„	—
1h 00	—	—	Dunkel	—
2 24	0·019	—	„	—
2 40	0·021	—	„	—
2 40	—	—	Hell	Belichtung durch
2 41	— 0·046	—	„	$CuSO_4(NH_3)_x$- Filter
2 43	— 0·063	—	„	—
3 20	— 0·070	—	„	—
4 05	— 0·070	—	„	—
4h 05	—	—	Hell	Belichtung ohne
4 10	— 0·072	—	„	Filter
4 47	— 0·076	—	„	—

Aus Tabelle 10 ist zunächst zu ersehen, dass das $CuSO_4$-Filter nur eine geringe Schwächung des maximalen Lichteffektes verursacht, von 110 Millivolt sinkt die Potentialänderung bei vorgeschaltetem Filter auf 105 Millivolt. Die Abschwächung beträgt also noch nicht 10%, so dass der Effekt, wie er ohne Filter auftritt, zum weitaus grössten Teil, nämlich zu mindestens 90% durch die blaue Linie $\lambda = 446\,\mu\mu$ und die violette $\lambda = 404\,\mu\mu$ des *Hg*-Spektrums verursacht ist. Die Abschwächung dürfte ausser auf einer geringen Absorption der blauen und violetten Linie hauptsächlich auf der Auslöschung der blaugrünen Linie $\lambda = 496\,\mu\mu$ und eventuell auch der grünen Linie $\lambda = 546\,\mu\mu$ beruhen. Dass diese beiden Linien ebenfalls noch erregend wirken, zeigt das Auftreten eines allerdings nicht grossen, ebenfalls negativen Effektes von gegen 30 Millivolt beim Vorschalten des $K_2Cr_2O_7$-Filters.

Tabelle 11.

Versuchsumstände wie Tabelle 8.

Zeit	Potential I Volt	Potential II Volt	Belichtung	Bemerkungen
29. V. 14				
8h 55	0·026	0·032	Dunkel	—
9h 10	—	—	Hell	Belichtung durch
9 11	— 0·034	—	„	10 mm $^1/_{10}$-mol.
9 20	— 0·047	—	„	UO_2SO_4
9 40	— 0·049	—	„	$^1/_1$-norm. H_2SO_4
10 17	— 0·049	—	„	—
10h 18	—	—	Hell	Belichtung ohne
10 19	— 0·071	—	„	Filter
12 22	— 0·075	—	„	—
12h 22	—	—	Hell	Belichtung durch
12 32	— 0·063	—	„	10 mm $^1/_{10}$-mol.
1 00	— 0·063	—	„	$U(SO_4)_2$
1h 00	—	—	Dunkel	—
1 20	0·011	—	„	—

Tabelle 11 zeigt, dass die Abschwächung des Becquereleffekts durch ein Filter von 10 mm 0·1-mol. Uranosulfatlösung erheblich geringer ist als durch ein solches von 10 mm 0·1-mol. Uranylsulfatlösung. Es ergibt sich also, dass, wie bereits erwähnt, das Uranylsulfat die Haupterregungslinien $\lambda = 404\,\mu\mu$ und $\lambda = 436\,\mu\mu$ in stärkerem Masse absorbiert als das Uranosulfat. Dieser Befund spricht einigermassen dafür, dass der negative Effekt durch das Uranylsalz verursacht ist,

also entgegen der Annahme Baurs[1]. In seiner Arbeit über den Becquereleffekt an Uransalz hat Samsonow[2] gefunden, dass reine Uranosalze den Effekt nicht geben, im Widerspruch mit dem Befunde Schillers[3]. Samsonow kommt so dazu, im Uranylsalz die Ursache des Effektes zu sehen. Dass dem so ist, scheint auch daraus hervorzugehen, dass die Lichtpotentiale mit abnehmendem Uranyl- und zunehmendem Uranogehalt immer kleiner werden. Die Abnahme der Lichtpotentiale gegen das reine Uranosalz hin ist ja allerdings von Baur durch die Abnahme des Lichtinhaltes mit zunehmender Konzentration gedeutet worden. Doch dürfte auch dann der Potentialhub des reinen Uranosalzes nicht sehr viel kleiner sein als z. B. für Zusammensetzungen $\frac{10 U^{VI}}{90 U^{IV}}$. Vor allem wird man aber fordern dürfen, dass die Stromlieferungsfähigkeit gegen reines Uranosalz hin ständig zunehmen müsste, die Polarisierbarkeit also am kleinsten sein müsste. Genau das Gegenteil trifft zu nach Fig. 4. Während für das Lichtpotential ein Verhalten gegenüber den Konzentrationsverhältnissen, wie es sich experimentell ergibt, durch Abnahme des Lichtinhaltes erklärt werden kann, ist das bei der Polarisierbarkeit nicht der Fall. Hier kommt es wesentlich auf die Konzentration und Nachlieferung des die Potentialänderung verursachenden Stoffs an. Man wird daher, abgesehen von jeder Theorie, sagen können, dass die kontinuierliche Zunahme der Polarisierbarkeit gegen reines Uranosalz hin mit Sicherheit auf das Uranylsalz als lichtempfindlichen Systemteil schliessen lässt. Daran ändert es gar nichts, dass die Polarisierbarkeit für reines Uranylsulfat sehr gross ist, wie leicht zu übersehen ist.

III. Der Becquereleffekt als Äusserung eines nachwirkenden Volumeffektes des Lichtes.

Vergegenwärtigt man sich, dass die meisten Systeme, an denen bisher der Becquereleffekt konstatiert wurde, mit lichtempfindlichen Stoffen bedeckte Elektroden in irgendwelchen, zum Teil indifferenten Elektrolyten sind, und dass für das Zustandekommen dieser Effekte die Bestrahlung der Elektrode selbst nötig ist, so drängt sich sofort die Frage auf: Welche Rolle spielt die Elektrode bei unserer Photokette. Ist auch hier die Bestrahlung der Elektrode selbst not-

[1] a. a. O.
[2] a. a. O.
[3] a. a. O.

wendig, oder ist die Elektrode eine Sonde, mit der wir einen im Licht veränderten Zustand der Lösung erkennen? Und anschliessend fragen wir: Hängt die Nachwirkung des Becquereleffektes nur an der Elektrode, oder ist sie eine Eigenschaft der veränderten Lösung? Samsonow[1]) hat zu entscheiden versucht, ob wirklich die Lösung im Licht ein verändertes Potential annehme. Er brachte zu diesem Zwecke eine in verdunkelter Urano—Uranylsulfatlösung aufbewahrte Elektrode in eine andere, ebenfalls verdunkelte, aber bis zu diesem Moment belichtet gewesene Urano—Uranyllösung, fand aber keinerlei Effekt. Wenn dieser Befund wirklich zutrifft, so ist damit bewiesen, dass der Effekt nur an der Elektrode hängt, dass also eine Änderung der Lösung von einiger Dauer nicht stattgefunden hat. Damit stimmt nun seltsam das Ergebnis der Samsonowschen Versuche über die Nachwirkung[2]). Er gelangt dazu, die Aufladung der Elektrode nach sehr kurzer Belichtung als durch Diffusion von Ladungen aus den tieferen Schichten der Lösung an die Elektrode bedingt anzusehen, schreibt also nun natürlich diesen Ladungen eine gewisse Lebensdauer zu.

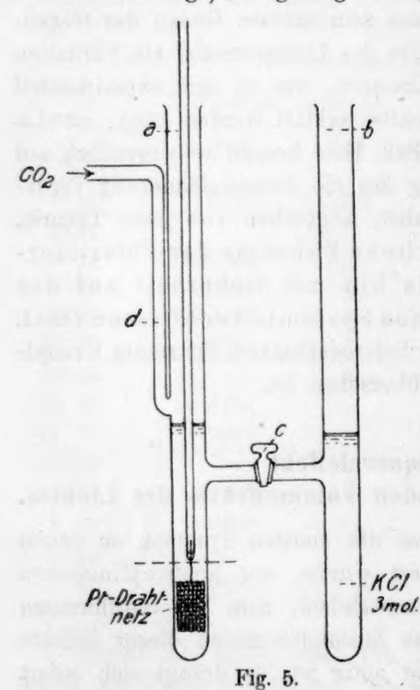


Fig. 5.

Um in diesen Fragen klar zu sehen, habe ich die im folgenden beschriebenen Versuche ausgeführt, deren Prinzip war: Messung der Potentialänderung, die an einer aus dunkler Lösung in vorher belichtet gewesene, gebrachte Elektrode auftritt.

Zu einer bequemen Ausführung dieser Versuche verwendete ich den in Fig. 5 dargestellten Apparat. *a* und *b* sind Glasrohre von 10 mm lichter Weite, verbunden durch Hahn *c*. In *a* befindet sich die Urano—Uranyllösung (ca. 8 ccm). Durch Rohr *d* wird CO_2 eingeleitet. In *a* kann die Elektrode, eingeschmolzen in ein Glasrohr, das die Stromzuleitung aufnimmt, leicht auf und ab bewegt werden. Als Elektrode

[1]) Diss. Heidelberg, S. 9, 1912.

[2]) a. a. O.

diente ein Stück blankes Platindrahtnetz mit einer Fläche von 1·8 . 1·8 ccm. Um ihr Stabilität zu geben, ist sie auf einem Stück Glasrohr von ca. 7 mm Durchmesser befestigt, das zwischen sich und dem Rohr *a* eine Lösungsschicht von etwa 1·5 mm lässt. Rohr *b* enthält 3-mol. KCl-Lösung, in die eine der beschriebenen (S. 393) Gelatineröhren taucht zur Verbindung mit der $^1/_{10}$-norm. Kalomelelektrode. Die Belichtung erfolgte im Thermostaten. Der untere Teil von Rohr *a* (bis zum Strich) befand sich direkt hinter dem Fenster, so dass die Lösung in diesem Teil belichtet war, während in scharfer Trennung sich darüber die dunkle Lösung befand.

Vor jedem Versuche wurde darauf gesehen, dass die Elektrode nach längerer Verdunklung der ganzen Lösung im oberen und unteren Teil das gleiche Potential aufwies.

In den nachstehenden Tabellen gebe ich diejenigen Messungen, die zur Beantwortung der aufgeworfenen Fragen hinreichen, werde aber später auf weitere Messungen dieser Art zurückkommen.

Es sei das Ergebnis der Messungen kurz besprochen: Wir sehen, dass selbst eine kurze Belichtung der Lösung allein, beim Einbringen der Elektrode im Dunkeln an dieser eine erhebliche Negativierung verursacht. Die Elektrode wurde während der Belichtung im oberen verdunkelten Lösungsteil gehalten und hat ihr Potential dabei nicht merklich geändert. Bringt man die Elektrode mit dem negativierten Potential wieder in den oberen Teil zurück, so verschwindet die Negativierung rasch, um wieder, wenn auch schwächer, aufzutreten bei erneutem Einsenken der Elektrode in die belichtet gewesene Lösung. Einige Worte noch zu Versuch von Tabelle 12, bei dem das Potential in der Dunkelschicht ständig mit Hilfe einer platinierten Elektrode kontrolliert wurde. Die mit reinem Uranylsulfat beschickte Zelle zeigte anfänglich gar keine Empfindlichkeit, und erst nach einer sehr grossen Zahl von Belichtungen stellte sich ein grösserer Effekt ein. Nach langen Belichtungen zeigte nun der Effekt ein ungemein langsames Abklingen. Es konnte dies nicht dadurch erklärt werden, dass sich die Elektrode mit einem fest haftenden absorbierten Lichtprodukt bedeckte und dass so der Effekt noch vorgetäuscht werde, während die Lösung längst wieder in ihren Dunkelzustand zurückgekehrt sei, denn wird die stark negativierte Elektrode wieder in den dunklen Teil zurückgebracht, verschwindet auch die Negativierung wieder, wenigstens so lange, als nicht durch Vermischung der beiden Lösungsteile auch der vorher verdunkelten Lösung negativierende Eigenschaften erteilt werden, was tatsächlich eintritt, wie das Verhalten des Potentials

Tabelle 12.

Lösungszusammensetzung: 0·096-mol. UO_2SO_4 $^1/_1$-norm. H_2SO_4.
Elektrode: I (beweglich, vgl. S. 416), II (fest, platiniertes *Pt*-Netz).
Lampenentfernung: 15 cm.

Zeit	Potential I Volt	Potential II Volt	Stellung der beweglichen Elektrode	Belichtung	Bemerkungen
23. III. 14					
3h 35	0·374	0·486	oben	Dunkel	—
3h 35	—	—	oben	Hell	Belichtung
24. III. 14					der Lösung
7h 55	0·374	0·484	„	„	—
7h 55	—	—	unten	Dunkel	
7 57	0·280	—	„	„	—
8 12	0·092	—	„	„	—
9 21	0·048	0·482	„	„	—
10 43	0·038	0·481	„	„	—
10h 46	—	—	oben	Dunkel	—
10 49	0·100	—	„	„	—
11 03	0·240	—	„	„	—
1 04	0·268	0·472	„	„	—
1h 04	—	—	unten	Dunkel	—
1 05	0·080	0·472	„	„	—
6 00	0·054	0·446	„	„	—
25. III. 14					
9h 05	0·046	0·430	„	„	Mischen der
2 47	0·094	0·388	„	„	Lösung mit
26. III. 14					der Elektrode
12h 05	0·166	0·236	„	„	—
6 15	0·184	0·310	„	„	—

an der Dunkelelektrode beweist. Wir müssen also zulassen, dass reines Uranylsulfat sehr langsam abklingt. Es ist das eine Bestätigung dessen, was schon von Titlestad festgestellt wurde, dass die Abklingung mit abnehmendem Uranogehalt ebenfalls abnimmt; auch er fand und übrigens auch Samsonow, dass reines Uranylsulfat nur langsam abklingt. Merkwürdig ist aber, dass schon eine kleine Menge Uranosalz ausreicht, um die Abklingungsgeschwindigkeit ausserordentlich zu vergrössern.

Es darf aus den mitgeteilten Versuchsresultaten der Schluss gezogen werden, dass tatsächlich in der Lösung selbst beim Belichten gewisse mit Nachwirkung behaftete Veränderungen vor sich gehen, deren einziges bis jetzt bekanntes Merkmal eben der Becquereleffekt ist.

Tabelle 13.

Lösungszusammensetzung: $\left\{\begin{array}{l}0.078\text{-mol. } UO_2SO_4\\0.017\text{-mol. } U(SO_4)_2\end{array}\right\}$ $^1/_1$-norm. H_2SO_4.

Elektrode: (vgl. S. 416).

Lampenentfernung: 15 cm. Belastung: 3 Amp., 53 Volt.

Zeit	Potential Volt	Stellung der Elektroden	Belichtung	Bemerkungen
29. XII. 14				
1^h 42	0.074	oben	Dunkel	—
1^h 42	—	oben	Hell	Belichtung
2 25	0.074	„	„	der Lösung
2^h 25	—	unten	Dunkel	—
2 26	0.039	„	„	—
2 30	0.036	„	„	—
2 35	0.038	„	„	—
3 00	0.054	„	„	—
4 00	0.069	„	„	—
30. XII. 14				
1^h 40	0.075	oben	Dunkel	—
1^h 40	—	oben	Hell	Belichtung
1 51	0.075	„	„	der Lösung
1^h 51	—	unten	Dunkel	—
1 55	0.045	„	„	—
2 02	0.046	„	„	—
2^h 02	0.053	oben	Dunkel	—
2 03	0.053	„	„	—
2 15	0.065	„	„	—
2^h 15	—	unten	Dunkel	—
2 16	0.053	„	„	—
2 20	0.053	„	„	—

An dieser Stelle möchte ich noch folgende Beobachtung erwähnen, aus der ebenfalls auf die soeben mitgeteilten Tatsachen geschlossen werden kann. Bei längerer (zwei- und mehrstündiger) Belichtung der Zellen der Tabellen 3 und 4 trat auch an der verdunkelten Elektrode ein negativer Effekt auf, obschon keine Spur Licht die Elektrode treffen konnte. Dieser Effekt war an blanken Elektroden wiederum viel ausgeprägter als an platinierten. Durch Bewegen der Zellenfüllung durch eingeleitetes CO_2 konnte dieser Dunkeleffekt schon nach kurzer Belichtungszeit hervorgebracht werden. Es handelt sich hier zweifellos um eine Diffusionserscheinung, das Lichtprodukt gelangt im Verlaufe einiger Stunden an die Dunkelelektrode; es muss also mindestens eine ebenso grosse Lebensdauer besitzen.

Tabelle 14.

Lösungszusammensetzung: 0·096-mol. UO_2SO_4 $^1/_1$-norm. H_2SO_4.
Elektrode: vgl. S. 416. Lampenabstand: 15 cm.

Zeit	Potential Volt	Stellung der Elektrode	Belichtung	Bemerkungen
21. I. 15				
9h 55	0·372	oben	Dunkel	—
9h 56	—	unten	Hell	Elektrode und
10 35	0·348	„	„	Lösung belichtet
1 20	0·320	„	„	—
1h 20	—	oben	Hell	Lösung belichtet
1 21	0·348	„	„	Elektrode dunkel
3 20	0·357	„	„	—
3h 20	—	unten	Dunkel	—
3 21	0·350	„	„	—
6 45	0·289	„	„	—
22. I. 14				
8h 35	0·362	„	„	—

Tabelle 15.

Lösungszusammensetzung: { 0·096-mol. UO_2SO_4; Spur $U(SO_4)_2$.
Elektrode: vgl. S. 416. Lampenabstand: 15 cm.

Zeit	Potential Volt	Stellung der Elektrode	Belichtung	Bemerkungen
18. I. 15				
9h 30	0·154	unten	Dunkel	—
9h 30	—	oben	Dunkel	—
9 55	0·155	„	„	—
9 55	—	oben	Hell	Lösung belichtet
11 15	0·149	„	„	Elektrode verdunkelt
12 30	0·144	„	„	—
12h 30	—	unten	Dunkel	—
12 31	0·093	„	„	—
12 35	0·087	„	„	—
1 00	0·105	„	„	—
1 40	0·124	„	„	—

IV. Abhängigkeit des Effektes von der Elektrode.

In diesem Abschnitt möchte ich einige zufällig gemachte Beobachtungen mitteilen, die nicht ohne Bedeutung für die Theorie des Becquereleffektes an den Uransalzen sind.

Eine Abhängigkeit des Effektes von der Elektrode liegt schon vor in dem verschiedenen Verhalten blanker und platinierter Elektroden.

Die Abhängigkeit, die ich hier mitteilen möchte, ist jedoch etwas anderer Natur.

Der Effekt ist in seiner Grösse und seiner Bildungsgeschwindigkeit abhängig von dem, was ich chemischen Zustand der Elektrode nennen möchte. Ist das Potential der Elektrode durch eine ganz andere Reaktion als $U^{IV} + 2F = U^{VI}$ bedingt, was leicht durch Verunreinigung der Elektrode oder der Lösung hervorgebracht wird, so beobachtet man bei den ersten Belichtungen keine oder unbedeutende Effekte, die aber mit der Zeit zunehmen, in dem Masse, als die Elektrode ein der Urano—Uranyllösung entsprechendes Potential annimmt, d. h. sich einstellt. Ich möchte zwei derartige Fälle hier kurz erwähnen, nicht zahlenmässig, da das keinen besonderen Wert hätte. Beim Zusammenstellen der Zellen von Tabelle 7 zeigten sich die anfänglich zu messenden Potentiale sehr stark negativiert, und zwar etwa 120 bis 150 Millivolt unter dem richtigen Dunkelpotentialwert, der sich erst nach einem oder zwei Tagen richtig einstellte. Auskochen der Lösung vor dem Einfüllen in einer Atmosphäre von CO_2 ergab viel kleinere und rasch verschwindende Negativierungen. Es war daher anzunehmen, dass diese Negativierungen auf gelöstem Wasserstoff beruhen möchten, da die hier verwendete Uranosulfatlösung unter Wasserstoffpression stand. Die Belichtung dieser Zellen ergab zunächst keinen Effekt, doch in dem Masse, wie das Dunkelpotential sich richtig einstellte, trat er in zunehmendem Masse auf. Der zweite Fall betrifft eine verunreinigte Elektrode in der Lösung 0·049-mol. U^{VI} und 0·044-mol. U^{IV}. Die Elektrode hatte vorher in einem Gemisch von $FeSO_4$ und $HgCl_2$ gestanden, war dann nach gutem Abspülen und Behandeln mit HNO_3 in die Urano—Uranyllösung eingesetzt worden, wo sie anfänglich hartnäckig ein etwa 140 Millivolt zu hohes positives Potential zeigte. Diese Elektrode reagierte zuerst gar nicht auf Belichtung. Erst nach langem Belichten trat eine schwache Negativierung ein. Häufiges Ausglühen der Elektrode und Behandeln mit Chromsäure setzte dann das Dunkelpotential allmählich auf seinen richtigen Wert herunter, wobei dann sukzessive das Auftreten des Becquereleffektes erfolgte. Aus diesen Beobachtungen geht hervor, dass für das Auftreten des Effektes notwendig die Uransalze an der potentialbestimmenden Reaktion teilhaben müssen.

V. Der Becquereleffekt im System: $U^{IV} + 2A^{n+1} = U^{VI} + 2A^{n}$.

Die photochemische Gleichgewichtsverschiebung.

Es bildet eine direkte Folgerung der Annahme, dass das Lichtpotential die maximale Arbeit des reversiblen Prozesses $U^{VI}_{\text{Licht}} = U^{IV} + 2F$

messe, wenn für ein Gleichgewicht $U^{IV} + 2A^{n+1} = U^{VI} + 2A^{n}$ eine wirkliche Gleichgewichtsverschiebung gefordert wird[1]). A ist ein Stoff, der ein dem Vorgang $A^{n+1} = A^{n} + 1F$ entsprechendes Oxydationsreduktionspotential entwickelt. Die neue Gleichgewichtslage ist gegeben durch: $U^{IV} + 2A^{n+1} = U^{VI}_{\text{Licht}} + 2A^{n}$. (Ich betrachte nun nach der Feststellung von Abschnitt II das U^{VI} als lichtsaugenden Systemteil.) Jene Annahme schreibt dem U^{VI}_{Licht} im Lichtfeld eine wirkliche Stabilität zu, während U^{VI}_{Dunkel} instabil ist. Damit wird natürlich ein solch verschobenes Gleichgewicht überhaupt erst existenzfähig, weil nun das U^{VI}_{Licht} seine dynamische Gegenwirkung geltend machen kann.

Auf dieser theoretischen Grundlage fordert Baur[2]) die umkehrbare Verschiebung des Gleichgewichtes $U^{IV} + J_2 = U^{VI} + 2J'$ durch Lichtwirkung. Dabei müsste sich das Gleichgewicht nach rechts verschieben. Über die Geschwindigkeit, mit der die Potentialverschiebung in diesem System vor sich gehen würde, konnte man zunächst verschiedene Erwartungen hegen. War die Reduktion des Jods zu Jodion eine rasche Folgereaktion zur Aufnahme eines Lichtinhaltes durch das Uranylsalz, so war mit einer langsameren Negativierung zu rechnen, als sie die Urano—Uranyllösung allein zeigte. War jene Reaktion dagegen langsam gegen die Lichtsaugung, so konnte man eine rasche Entwicklung des Uranlichtpotentials erwarten, sofern nicht etwa an der Elektrode nur ein Jod—Jodionpotential vorlag. Auf alle Fälle: Nach einer gewissen Belichtungszeit musste das System eine Negativierung zeigen, die langsamer oder schneller bis zum Urano—Uranyllichtpotential ansteigen würde. Dann war auch zu hoffen, dass man die stattgefundene Gleichgewichtsverschiebung analytisch zu fassen bekam. Der Versuch zeigte nun ein ganz eigentümliches Verhalten des gewählten Systems.

Die Versuchsumstände waren die folgenden: Zu 10 ccm $^1/_{10}$-mol. UO_2SO_4, $^1/_1$-norm. H_2SO_4 wurden zugefügt 0·2 ccm einer $^1/_{10}$-norm. Jodlösung ($^1/_{10}$-norm. an Jod, $^2/_{10}$-norm. an KJ). Zelle und Elektroden vgl. S. 393. Die Uranyllösung wurde zunächst ohne Zusatz auf den Becquereleffekt untersucht, den sie auch gab, nachdem sie eine Art Induktionsstadium durchlaufen hatte. Das Potential fiel dabei von 300 Millivolt im Dunkeln auf 6 Millivolt im Licht. Nach Zugabe der Jodlösung, wobei das Dunkelpotential sich nicht erheblich änderte, verursachte die Belichtung der Elektrode keinen negativen Effekt, sondern eine kleine Positivierung. Die Messung findet sich in Tabelle 16.

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **72**, 334 (1910).
[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **72**, 334 (1910).

Tabelle 16.

Lösungszusammensetzung: 10 ccm 0·096-mol. UO_2SO_4, $^1/_1$-norm. H_2SO_4 + + 0·2 ccm $^1/_{10}$-norm. J (0·2-mol. KJ).

Elektroden: I und II, vgl. Tabelle 1.

Lampenentfernung: 15 cm. **Belastung:** 3 Amp., 53 Volt.

Zeit	Potential I Volt	Potential II Volt	Belichtung
3. XII. 14			
8h 40	0·336	0·336	Dunkel
8h 40	—	—	Hell
8 50	0·338	—	„
10 00	0·342	—	„
12 00	0·343	0·334	„
12h 00	—	—	Dunkel
12 10	0·340	—	„
2 00	0·339	—	„
4 00	0·336	0·332	„

Ein ähnlicher Versuch, ebenfalls auf die Feststellung einer Verschiebung des Gleichgewichtes $U^{VI} + 2J' = U^{IV} + J_2$ gerichtet, ist in Tabelle 17 dargestellt. Hier waren 10 ccm $^1/_{10}$-mol. UO_2SO_4, $^1/_1$-norm. H_2SO_4, $^1/_{10}$-mol. an KJ gemacht worden. Zelle und Elektroden waren dieselben wie im vorigen Versuch. Das Dunkelpotential ist erheblich negativer als oben, entspricht aber immerhin nur einem geringen Gehalt an U^{IV}. Der Befund war genau derselbe wie im vorhergehenden Versuch. Es ergab sich auch hier keine Negativierung, dagegen eine

Tabelle 17.

Lösungszusammensetzung: { 0·096-mol. UO_2SO_4, $^1/_1$-norm. H_2SO_4 0·1-mol. KJ.

Elektroden: I und II, vgl. Tabelle 1.

Lampenentfernung: 15 cm. **Belastung:** 3 Amp., 53 Volt.

Zeit	Potential I Volt	Potential II Volt	Belichtung
6. XII. 14			
8h 35	0·188	0·184	Dunkel
8h 35	—	—	Hell
8 40	0·189	—	„
9 40	0·197	—	„
10 40	0·199	0·184	„
10h 40	—	—	Dunkel
10 45	0·199	—	„
12 00	0·198	0·184	„

Positivierung von ca. 10 Millivolt. Mit diesen völlig negativ verlaufenen Versuchen war natürlich zunächst nichts anzufangen.

Es wurde zu einem anderen System gegriffen. Als Stoff A wurde Vanadinsulfat benutzt, und zwar als Vanadi—Vanadylsulfat, welcher Lösung also ein der Gleichung $V^{III} + 1F = V^{IV}$ entsprechendes Potential zukommt. Das Gleichgewicht war gegeben durch die Gleichung $U^{VI} + 2V^{III} = U^{IV} + 2V^{IV}$. Das Normalpotential des Vorganges $VO^{++} + 2H^{+} - 1F = V^{+++} + H_2O$ liegt bei 0·410 Volt, also sehr nahe am Urano—Uranylnormalpotential. Man war somit durch die Wahl des Vanadins in der günstigen Lage, im Gleichgewicht befindliche Systeme erhalten zu können, mit mittleren Konzentrationsverhältnissen der obern und untern Oxydationsstufen, so dass etwaige Komplikationen, wie sie bei extremen Konzentrationsverhältnissen auftreten könnten (etwa schlechte Potentialeinstellung), nicht in Frage kamen.

Es wurde eine $^1/_{10}$-mol. V^{III}-Lösung in $^1/_1$-norm. H_2SO_4 durch elektrolytische Reduktion von Vanadinsäure hergestellt. Höher oxydierte Lösungen wurden durch Stehenlassen an der Luft und eventuelles Schütteln mit Luft gewonnen. Das Potential der $V_2(SO_4)_3$-Lösung ergab sich zu —0·063 Volt, bezogen auf die $^1/_{10}$-norm. Kalomelelektrode.

Wichtig war nun eine Voruntersuchung über das Verhalten der Vanadi—Vanadylpotentiale im Licht. An drei Lösungen, nämlich mit den Potentialen —0·063; +0·010 und +0·184 Volt wurde übereinstimmend die Abwesenheit eines Lichteffektes festgestellt. War eine Verschiebung des Gleichgewichtes an diesem System zu erhalten, so konnte eine analytische Bestimmung etwa durch die Bestimmung der Veränderung des Absorptionsspektrums der Lösung erfolgen. In den Tabellen 18 und 19 gebe ich Messungen an Lösungen, die in bezug auf das Verhältnis von U^{VI} zu U^{IV} gleich, in bezug auf Gesamturan nicht sehr verschieden sind, dagegen verschiedene Konzentrationen an Vanadinsalz besitzen. Die Eigenpotentiale der verwendeten Vanadinlösungen wurden mit Absicht nicht von vornherein gleich dem Potential der Uranlösung gemacht, da man auf diese Weise zu entscheiden imstande war, ob das Potential ein Uranpotential oder ob es etwa ein reines Vanadinpotential sei. Letzteres trifft, wie die Potentialwerte in den Tabellen zeigen, nicht zu, vielmehr eher das erste.

Die mitgeteilten Daten liefern ein Ergebnis ähnlich demjenigen der Versuche mit Jod und Jodkaliumzusatz. Die Negativierung des Potentials geht auch bei Vanadinsalzzusatz stark zurück. Die Lichtpotentiale entwickeln sich ungemein viel langsamer, und ihre maxi-

Tabellen 18, 19, 20,

enthaltend die Messungen des Becquereleffektes am System:

$[U(SO_4)_2,\ UO_2SO_4;\ V_2(SO_4)_3,\ VOSO_4]$.

Zelle und Elektroden: I und II, vgl. Tabelle 1, S. 396.

Lampenentfernung: 15 cm.

Belastung der Lampe: 3 Amp., 53 Volt.

Tabelle 18.

Lösungszusammensetzung: 10 ccm { 0·050-mol. UO_2SO_4 / 0·044-mol. $U(SO_4)_2$ } $^1/_1$-norm. H_2SO_4 + 5 ccm $[V_2(SO_4)_3,\ VOSO_4]$ $^1/_1$-norm. H_2SO_4.

Dunkelpotentiale: { U-Lösung: 0·038 Volt / V-Lösung: — 0·058 Volt.

Zeit	Potential I Volt	Potential II Volt	Belichtung
2. V. 14			
10h 50	0·031	0·028	Dunkel
10h 51	—	—	Hell
10 52	0·031	—	„
12 50	0·025	—	„
4 00	0·020	—	„
4h 00	—	—	Dunkel
4. V. 14			
10h 00	0·036	0·033	„

Tabelle 19.

Lösungszusammensetzung: 10 ccm { 0·050-mol. UO_2SO_4 / 0·044-mol. $U(SO_4)_2$ } $^1/_1$-norm. H_2SO_4 + 1 ccm $[V_2(SO_4)_3,\ VOSO_4]$ $^1/_1$-norm. H_2SO_4.

Dunkelpotentiale: { U-Lösung: 0·036 Volt / V-Lösung: — 0·024 Volt.

Zeit	Potential I Volt	Potential II Volt	Belichtung
6. V. 14			
6h 05	0·046	0·036	Dunkel
6 10	—	—	Hell
6 22	0·035	—	„
7 00	0·007	—	„
7. V. 14			
7h 30	— 0·007	0·036	„
9 30	— 0·007	—	„
9h 30	—	—	Dunkel
10 00	0·003	—	„
4 36	0·052	—	„

Tabelle 20.

Lösungszusammensetzung: 10 ccm $\left\{\begin{array}{l}0{\cdot}050\text{-mol. } UO_2SO_4 \\ 0{\cdot}044\text{-mol. } U(SO_4)_2\end{array}\right\}$ $^1/_1$-norm. H_2SO_4
+ 0·2 ccm $[V_2(SO_4)_3, VOSO_4]$ $^1/_1$-norm. H_2SO_4.

Dunkelpotentiale: $\left\{\begin{array}{l}U\text{-Lösung: } 0{\cdot}038 \text{ Volt} \\ V\text{-Lösung: } 0{\cdot}014 \text{ Volt.}\end{array}\right.$

Zeit	Potential I Volt	Potential II Volt	Belichtung
25. V. 14			
12h 04	0·042	0·038	Dunkel
12h 10	—	—	Hell
12 11	0·039	—	"
12 42	0·004	—	"
1 30	— 0·014	—	"
2 00	— 0·016	0·038	"
2h 00	—	—	Dunkel
2 02	— 0·014	—	"
3 00	0·013	—	"

malen stationären Werte liegen viel niedriger, als dies ohne Zusatz der Fall ist. Bei annähernd halb so grosser Konzentration an Vanadinsalz wie an Uransalz (vgl. Tabelle 18) ist der Effekt noch etwa 10 Millivolt. Nach der Theorie der Gleichgewichtsverschiebung war ja allerdings für den Anfang der Belichtung ein Verhalten zu erwarten, wie es sich in den mitgeteilten Versuchen darstellt, d. h. es war eine Verzögerung des Anklingens, ein langsameres Erreichen des maximalen Lichtpotentials in Aussicht zu nehmen. Wie rasch die Entwicklung des Potentials vor sich gehen würde, dafür konnten höchstens obere Grenzen zum voraus angegeben werden. Doch sollte bei Zusätzen, deren Menge gegenüber dem Gehalt an Urano-Uranylsulfat klein war, die Verzögerung nur unbedeutend sein, denn dass von der, durch die Uranlösung aufgenommenen Lichtenergie ein im Verhältnis zum Ganzen kleiner Energiebetrag auf das System $[V^{III}, V^{IV}]$ abfliesst, durfte für die Geschwindigkeit, mit der sich der Potentialhub des ganzen Systems vollzog, keinen allzu grossen Einfluss haben, wenn anders man nicht die Grundlage der Theorie preisgeben wollte. Ferner musste man verlangen, dass sich mit Zusatz des zweiten Oxydations-Reduktionsgemisches schliesslich im Licht das gleiche Potential einstelle, wie ohne Zusatz, denn wenn schon der Zusatz Depolarisatorfunktion ausübt, und ähnlich wirkt wie ein Kurzschluss der Photokette, so musste doch mit zunehmender Verschiebung des Gleichgewichts die Depolarisation immer geringer werden, um schliesslich Null zu werden,

wenn das ganze System auf das maximale Lichtpotential gehoben war, das dem Urano—Uranylgemisch der verwendeten Zusammensetzung zukommt. Man kann sich diese Verhältnisse am besten so vorstellen, dass man nicht das ganze System zusammen belichtet, sondern nur die Urano—Uranyllösung. Stellen wir uns dann ein Element zusammen aus dieser belichteten Lösung als der einen Elektrodenflüssigkeit und von ihr getrennt, aber in leitender Verbindung, die im Dunkeln aequipotentiale Zusatzlösung von der verwendeten Menge als anderer Elektrodenlösung und verbinden die in beiden Lösungen steckenden unangreifbaren Elektroden, so wird ein Strom fliessen, der auf das Lichtpotential depolarisierend einwirkt, d. h. das Zusatzsystem (z. B. V^{III}, V^{IV} oder J, J') in seinem Potential nach der negativen Seite verschiebt. Dieser Strom wird am Anfang sein Maximum haben, aber mit Zunahme der Negativierung in der Zusatzlösung immer kleiner werden, da deren dynamische Gegenwirkung ständig wächst. Schliesslich wird mit Gleichwerden der beiden Potentiale der Strom aufhören. Die beiden nun aequipotentialen Lösungen wären im Gleichgewicht; würde man sie jetzt im Lichtfeld vereinigen, so passierte weiter nichts, ihr Potential wäre das maximale Potential, das der Urano—Uranyllösung allein zukommt. Dass in einem so konstruierten Element die Dinge sich wirklich in dieser Weise abspielen würden, ist klar. Ob nun aber der Zustand, der sich durch Vereinigung der beiden aequipotentialen Lösungen im Lichtfeld ergibt, wirklich den gesuchten verschobenen Gleichgewichtszustand darstellt mit dem Potential, das den beiden Lösungen vor ihrer Vereinigung zukam, ist keineswegs evident. Ebenso wenig evident ist, dass beim Belichten der im Dunkeln gemischten Lösungen der Potentialhub beider Lösungen infolge eines „innern Kurzschlusses“ in gleicher Weise vor sich gehe, wie bei dem beschriebenen kurzgeschlossenen Element. Beides sind aber unausweichliche Folgerungen aus der Theorie der Gleichgewichtsverschiebung und damit auch aus der Theorie der reversiblen Lichtpotentiale und man sieht, das Experiment spricht dagegen. Man darf daher als Ergebnis dieses Abschnittes aussprechen: Es gibt keine umkehrbare Verschiebung eines Gleichgewichtes:

$$U^{IV} + 2A^{n+1} = U^{VI} + 2A^{n} \text{ im Licht,}$$

wohl aber erfährt der Becquereleffekt durch einen zugesetzten Stoff A (wo $A = J$, J' oder V^{III}, V^{IV}) eine starke Verminderung.

Die Erscheinungen, die sich hier zeigten, erschienen uns zu wichtig, um die Versuche in dieser Richtung abzubrechen. (Vgl. Abschnitt VII.)

Gleichzeitig war eine weitere Verfolgung der interessanten Wirkungen von Zusätzen auf den Becquereleffekt dadurch geboten, dass sich gezeigt hatte, dass der Zusatz von Jodlösung und ebenso von Vanadi—Vanadyllösung zu Uranylsulfatlösung deren Fluoreszenz enorm herabsetzte. Es schien sich da ein Zusammenhang zwischen Fluoreszenz und Becquereleffekt vorzufinden, zu dessen Aufklärung die in den folgenden Abschnitten mitzuteilenden Versuche unternommen wurden, die aber nur als Vorversuche aufgefasst sein wollen.

VI. Die Fluoreszenz des Uranylsulfats in ihrer Abhängigkeit von gewissen zugesetzten Stoffen und von der Temperatur.

Die Frage, ob direkte Beziehungen zwischen Becquereleffekt und Fluoreszenz bestehen, ist von Goldmann[1]) bei Anlass seiner Untersuchungen an Farbstoffzellen erörtert worden. Da sich unter seinen Farbstoffen, die den Effekt gaben, ein fluoreszenzunfähiger, das Malachitgrün, vorfindet, verneint er das Bestehen eines engeren Zusammenhanges der beiden Erscheinungen.

Das Problem dieses Zusammenhanges für den Fall der Uranylsalze (speziell des Uranylsulfats und Uranylchlorids) stand eigentlich ursprünglich nicht auf meinem Arbeitsprogramm. Die bereits erwähnte Beobachtung jedoch, dass der Schwächung des Becquereleffektes bei Zusatz von Jodlösung und Vanadinsulfatlösung eine Schwächung der Fluoreszenzintensität parallel verlaufe, drängte es in den Vordergrund meines Interesses.

Es zeigte sich nun im Verlauf der hierauf gerichteten Untersuchung, dass die Fluoreszenz durch eine grössere Zahl von Stoffen in verhältnismässig kleiner Menge, stark abgeschwächt wird. Die diesbezüglichen Versuche bilden nebst einigen Angaben über die Fluoreszenz der Uranylsalze überhaupt, den vorliegenden Abschnitt. Im nächsten Abschnitt werde ich dann der Wirkung einiger fluoreszenzschwächender Stoffe auf den Becquereleffekt gewidmete Untersuchungen mitteilen, so dass die beiden Abschnitte zusammen ein vorläufiges Bild über die Art gewisser Beziehungen zwischen Becquereleffekt und Fluoreszenz zu geben vermögen.

1. Allgemeines zur Uranylfluoreszenz.

Die Fluoreszenz der Uranylsalze und ihrer Lösungen ist eine ziemlich gut untersuchte Erscheinung. Untersuchungen, die in die Zeit vor 1907

[1]) a. a. O.

fallen, sind in Kaysers Handbuch der Spektroskopie Bd. 4 aufgenommen. Neuere Arbeiten auf diesem Gebiet rühren her von Nichols und Merritt[1]).

Ich möchte hier einige der wichtigsten Feststellungen bezüglich der Fluoreszenz der Uranylsalze anführen. Die Uranylfluoreszenz ist eine Bandenfluoreszenz. Die Breite der Banden ist eine Funktion der Temperatur, sie verringert sich mit sinkender Temperatur derart, dass bei der Temperatur der flüssigen Luft das Spektrum das Aussehen eines Linienspektrums gewinnt[2]). Die Abstände der Banden sind ausserordentlich regelmässig. Die Zahl der Banden bei festen Salzen geht in der Regel bis gegen 7. Als sehr bemerkenswert in theoretischer Hinsicht ist noch die von Nichols und Merritt[3]) gefundene Tatsache anzuführen, dass jede Absorptionsbande für sich das ganze Emissionsspektrum erzeugt, mit für alle erregenden Strahlen gleicher Intensitätsverteilung der Emission. Wichtig für uns ist, dass das fluoreszenzerregende Licht auch den Becquereleffekt verursacht. Dies gilt nun allerdings vorerst nur für das sichtbare blaue und violette Licht.

Das uns besonders interessierende Uranylsulfat fluoresziert sowohl in festem Zustand als in wässriger Lösung. Die Fluoreszenz der Lösung nimmt namentlich in starkem Masse zu mit der Konzentration der freien H_2SO_4. Ganz konzentrierte Lösungen von Uranylsulfat in Wasser zeigen höchstens ganz schwache oder gar keine Fluoreszenz. Bemerkenswert ist, dass das Uranylchlorid nur schwach in festem Zustande und gar nicht oder nur äusserst schwach in wässriger Lösung fluoresziert.

An einer Uranylsulfatlösung, wie sie für die Lichtpotentialmessung diente (vgl. S. 392), habe ich die Emission spektroskopisch untersucht und konnte 4 Banden in ihrer Lage feststellen, nämlich:

$$\lambda = 570\,\mu\mu; \quad \lambda = 540\,\mu\mu; \quad \lambda = 513\,\mu\mu; \quad \lambda = 491\,\mu\mu.$$

Dabei wurde auf das Intensitätsmaximum der Banden eingestellt. Die Intensitätsverteilung ist einer rohen Schätzung nach dieselbe, wie sie von Nichols und Merritt für die festen Uranylsalze bestimmt wurde. Die Fluoreszenzerregung geschah durch das Licht einer Bogenlampe. Da die Lösung schwer staubfrei zu bekommen war, so trat neben die Uranylemission ein kontinuierliches Spektrum, herrührend von zerstreutem weissem Licht. Dieses störende Moment wurde dadurch ausgeschaltet, dass in den Gang des erregenden Lichtstrahles ein Blaufilter (vgl. S. 413) eingeschaltet wurde, das Rot und Grün vollkommen

[1]) Phys. Rev. 33, 354 (1911).
[2]) Ebenda.
[3]) Ebenda.

auslöschte. Das nunmehr noch zerstreute blaue und violette Licht wurde durch die Uranyllösung stark geschwächt und vermochte bei der spektralen Beobachtung der Emission keinerlei Störung mehr auszuüben. Als Bestrahlungsgefässe dienten planparallele Glaströge von 5.5.12 cm oder 1.5.6 cm. Bedeutend verbessern bezüglich Intensität und damit auch Schärfe der Banden liess sich das Fluoreszenzspektrum durch Verwendung verdünnterer Uranylsulfatlösung bei grösserer Konzentration der freien H_2SO_4 an Stelle der vorhin erwähnten Lösung.

2. Untersuchungen über die Abschwächung der Uranylfluoreszenz durch Zusatz verschiedener Stoffe.

Für das Studium der Abschwächungserscheinungen wurden die Uranylsulfatlösungen, die hier etwa $^1/_{20}$ mol. an UO_2SO_4 und $2n$ an H_2SO_4 waren, in der soeben geschilderten Weise zur Fluoreszenz erregt und der Einfluss eines zugesetzten Stoffes durch unmittelbaren Vergleich der Fluoreszenzintensität mit derjenigen einer Uranylsulfatlösung gleicher Art, aber ohne Zusatz, ermittelt. Es wurde so durch rohe Schätzung festgestellt, ob der abschwächende Einfluss gross oder unbedeutend sei. Da dieses Verfahren auf Feinheit keinen Anspruch machen kann, so werden nur diejenigen Fälle aufgeführt, wo schon ein verhältnismässig kleiner Zusatz, klein im Vergleich zur vorhandenen Uranylsulfatmenge, eine deutliche, nicht zu übersehende Abschwächung der Fluoreszenz hervorruft.

Findet man derartige Einflüsse eines zugesetzten Stoffes, wie sie hier beschrieben werden sollen, so ist man zwei Einwendungen ausgesetzt. Einmal hat man nachzuweisen, dass der zugesetzte Stoff nicht einfach das emittierte Licht absorbiert und es auf diese Weise schwächt; sodann ist weiter zu zeigen, dass nicht die Absorption des erregenden Lichtes seitens des Zusatzes die konstatierte Schwächung der Emission hervorbringt. Diese Einwände sind leicht in jedem einzelnen Fall auf ihre Stichhaltigkeit zu prüfen.

Wie im einzelnen bei Ausführung der vorliegenden Untersuchungen verfahren wurde, sei am Beispiel der Abschwächung der Fluoreszenzintensität durch Vanadylsulfat dargelegt.

100 ccm $^1/_{20}$-mol. Uranylsulfatlösung in 2-norm. H_2SO_4 in einem Glastrog 5.5.12 cm werden versetzt mit $^1/_2$, 1, 2 ccm $^1/_{10}$-mol. $VOSO_4$ in $^1/_1$-norm. H_2SO_4 und die Fluoreszenzintensität verglichen durch Abschätzen mit derjenigen einer gleichen Uranylsulfatlösung in einem ebensolchen Glastroge bei gleicher Intensität des erregenden Lichtes. Die Abschwächung ist schon durch $^1/_2$ ccm Vanadylsulfat sehr deutlich

und steigert sich zusehends bei Vermehrung des Zusatzes, so dass bei 2 ccm zugesetzter Vanadyllösung die Fluoreszenz nur noch schwach ist verglichen mit der Fluoreszenz der Lösung ohne Zusatz. Die Konzentration des Vanadylsulfats ist jetzt in den ca. 100 ccm Gesamtlösung etwa $^1/_{500}$-mol., also verglichen mit der Menge des Uranylsulfats sicher klein. Um zu entscheiden, ob nicht etwa durch das zugesetzte $VOSO_4$ das erregende Licht durch Absorption stark abgeschwächt wird, was ja bei dessen kleiner Menge sehr unwahrscheinlich ist, wurde die Fluoreszenzhelligkeit einer Uranyllösung betrachtet, wenn man in den Gang der erregenden Strahlen nacheinander gleiche Schichten der Uranyllösung mit und ohne Zusatz von $VOSO_4$ einschaltete. Beide Lösungen wirkten genau gleich stark abschwächend auf das erregende Licht, womit also jenes Bedenken fiel. Dem weiteren Einwand, dass das emittierte Fluoreszenzlicht durch den zugesetzten Stoff durch blosse Absorption abgeschwächt wurde, wurde leicht begegnet, indem man sich überzeugte, dass die Fluoreszenz genau gleich intensiv erschien, wenn man sie durch gleiche Schichten der Uranylsulfatlösung mit und ohne Zusatz betrachtete.

Es seien hier die Stoffe, deren Einfluss auf die Fluoreszenz untersucht wurde, zusammengestellt. Die Konzentrationen der Zusätze im Gemisch waren in der Regel viel kleiner als die Konzentration des UO_2SO_4, jedenfalls nie grösser.

Stark abschwächend wirkten folgende Stoffe:

$VOSO_4$, $VOSO_4$ mit viel $V_2(SO_4)_3$, $FeCl_3$, $Fe_2(SO_4)_3$, $FeSO_4$, $U(SO_4)_2$, J, HJ, HCl, $NaCl$, HNO_2, H_2O_2, SO_2, ziemlich stark Oxalsäure, weniger Ameisensäure.

Nicht oder unbedeutend wirkten:

Na_2SO_4, K_2SO_4, KNO_3, $KClO_3$, $K_2Cr_2O_7$, HNO_3.

Es lässt sich dieser Zusammenstellung entnehmen, dass die Fluoreszenz des Uranylsulfats sehr empfindlich gegen gewisse zugesetzte Stoffe ist, doch ist es aus diesen wenigen Versuchen schwer mit einiger Sicherheit sagen zu können, welche Merkmale ein Stoff haben muss, um abschwächend auf die Fluoreszenz einzuwirken. Doch wird man vielleicht nicht fehlgehen, wenn man den Einfluss jener abschwächend wirkenden Stoffe mit ihrer Elektroaffinität in Beziehung bringt, oder rein chemisch gesprochen mit ihrem Oxydations- oder Reduktionsvermögen. Wieweit die hier studierten Erscheinungen mit zumindest äusserlich ähnlich aussehenden Fällen von Fluoreszenzschwächung, wie

bei dem von Franck[1]) und Wood[1]) untersuchten Fall der Abschwächung der Joddampffluoreszenz durch beigemischte Gase, eine innere Verwandtschaft besitzen, ist noch nicht zu übersehen.

Man muss beachten, dass wegen der im allgemeinen geringen Menge zugesetzten Stoffes nicht wohl angenommen werden kann, dass durch Eingehen einer chemischen Verbindung des Zusatzes mit dem Uranylsulfat ein nichtfluoreszierendes Produkt entsteht. Die Zusätze greifen also wohl direkt in den Emissionsprozess ein und bewirken eine Verausgabung der absorbierten Lichtenergie in einem an die primäre Lichtwirkung anschliessenden chemischen Prozess. Eine spektroskopische Untersuchung des Emissionsspektrums, die in einigen Fällen vorgenommen wurde, ergab, dass das Spektrum sich durchaus gleich geblieben war, was Zahl und Lage der Banden anbetrifft; lediglich deren Intensität hatte abgenommen, so dass man schliessen kann, dass lediglich die Zahl der Emissionen abgenommen hat, während stattfindende Emissionsprozesse genau gleich verlaufen wie ohne Zusatz. Zur Aufklärung dieser Erscheinung müssen natürlich vollständigere und systematischere Versuche durchgeführt werden, als es hier geschah.

Im theoretischen Teil wird versucht werden, eine Beziehung zwischen dem Becquereleffekt und der Fluoreszenz aufzustellen, auf Grund der eigentümlichen Wirkung zugesetzter Stoffe auf beide Phänomene.

Auf eine weitere wichtige Eigenschaft der Fluoreszenz des Uranylsulfats, die ebenfalls ein Analogon findet im Verhalten des Becquereleffektes, ist noch hinzuweisen, nämlich auf ihre starke Temperaturabhängigkeit, nicht was die bereits erwähnte Änderung der Breite der Banden anbetrifft, sondern die Abnahme ihrer Intensität. Die Fluoreszenzerscheinungen werden im allgemeinen als nicht sehr temperaturempfindlich betrachtet, im Gegensatz zur Phosphoreszenz. Die Angaben, die man z. B. in Kaysers Handbuch (Bd. 4) über diesen Gegenstand findet, sprechen von Zu- und Abnahme der Fluoreszenz mit Temperaturzunahme, und stellen die Temperaturabhängigkeit der Fluoreszenz als noch undurchsichtig hin. In neuerer Zeit treffen wir jedoch auf einige Angaben, die darauf hindeuten, dass die Temperaturzunahme allgemein eine Abnahme der Fluoreszenzintensität nach sich zieht; so z. B. der Befund Woods[2]) über die Abnahme der Fluoreszenz des Quecksilberdampfes mit steigender Temperatur[3]).

---

[1]) Verh. d. d. physik. Ges. **13**, 79, 1911.

[2]) Physik. Zeitschr. **10**, 469, 1909.

[3]) Es mag hierzu noch bemerkt werden, dass, wie wir feststellen konnten, auch

Kaysers Handbuch enthält bezüglich des Uranyldiacetats eine Angabe über die Abnahme seiner Fluoreszenz bei Temperatursteigerung. Darnach wäre die Fluoreszenz der Lösung dieses Salzes derart temperaturempfindlich, dass sie bei 80° C verschwunden ist. Ganz ähnlich verhält sich nun nach meinen Erfahrungen die Fluoreszenz des Uranylsulfates. Die Emission einer Lösung, wie sie oben für die Fluoreszenzversuche verwendet wurde, ist bei 150° nahezu ganz verschwunden.

Um den Temperatureinfluss zahlenmässig angeben zu können, habe ich die Emission der Uranylsulfatlösung mit dem Spektralphotometer gegen eine Hefnerlampe photometriert. Wegen der geringen Helligkeit des Fluoreszenzlichtes konnte nicht eine einzelne Bande photometriert werden, was das einzig Richtige gewesen wäre, es mussten vielmehr die drei im Grün gelegenen Banden grösster Intensität zusammen bestimmt werden. Die Hefnerlampe befand sich seitlich 25 cm vom Spalt des Photometers (Koenig-Martens-Grünbaum) entfernt; das Licht wurde durch ein total reflektierendes Prisma auf den Spalt geworfen. Direkt vor dem andern Spalt befand sich ein Spiegelglastrog mit der Lösung; $^1/_{20}$-mol. Uranylsulfat, 2-norm. H_2SO_4. Erregt wurde die Fluoreszenz durch Quecksilberlicht, das durch einen grossen Kondensor gesammelt, vermittelst einer Linse als scharfes, schmales Band in die Lösung geworfen wurde. Das erregte Fluoreszenzband befand sich direkt vor dem Spalt. Die *Hg*-Lampe brannte konstant mit 160 Watt, so dass mit hinreichend konstanter Lichtstärke gerechnet werden durfte. Die verhältnismässig geringe Lichtstärke der Emission erschwerte das Photometrieren ungemein. Gemessen wird der Winkel α für Gleichheit der Felderhelligkeit, für den gilt: $\frac{J_1}{J_0} = \mathrm{tg}^2\, \alpha_1$.

J_1: Fluoreszenzintensität.

J_0: Hefnerlampe.

$\frac{J_2}{J_1} = \frac{\mathrm{tg}^2\, \alpha_2}{\mathrm{tg}^2\, \alpha_1}$ gibt das Verhältnis der Fluoreszenzintensitäten für die den abgelesenen Winkeln entsprechenden Temperaturen.

Temperatur:	20°	30°	40°	50°.
Abgel. Winkel:	33°	27°	22°	17°

$\frac{J_2}{J_1} = 0{\cdot}61$ $\quad \frac{J_3}{J_1} = 0{\cdot}39$ $\quad \frac{J_4}{J_1} = 0{\cdot}22.$

---

wässrige Lösungen von Fluoreszëin und Eosin (*Na*-Salz) sowie auch von Rhodamin mit steigender Temperatur ein deutliches Zurückgehen der Fluoreszenzhelligkeit zeigen.

Es ergibt sich so, dass im Bereich der untersuchten Temperaturen eine Temperaturerhöhung von 10° die Intensität auf rund 60% schwächt, so dass also eine logarithmische Abhängigkeit zu bestehen scheint.

VII. Nochmals der Effekt am System:

$$U^{VI} + 2A^{n} = U^{VI} + 2A^{n+1}$$

Die Positivierung.

Die vorstehenden Resultate unserer Untersuchungen über die Abschwächung der Fluoreszenzhelligkeit durch zugesetzte Stoffe, obwohl an sich interessant, gewinnen jedoch für unsere Zwecke erst Bedeutung im Zusammenhang mit den hier zu besprechenden weiteren Messungen des Becquereleffektes an Urano-Uranylsulfatlösungen, die mit Zusätzen, wie sie auf Seite 431 als fluoreszenzschwächend aufgeführt sind, versetzt werden. Dabei wurden aber nur einige wenige Stoffe in ihrer Wirkung auf den Becquereleffekt untersucht.

Ein eingehenderes Studium wurde nochmals dem Effekt bei Zusatz von Vanadinsalz zuteil, sodann wurde noch mit Uranylchloridlösung in $^1/_1$-norm. HCl experimentiert, und ferner die Einwirkung von SO_2 und $FeSO_4$ auf den Becquereleffekt in die Untersuchung einbezogen.

1. Der Becquereleffekt im System U^{IV} U^{VI}, V^{III} V^{IV}.

Der Abschnitt V hat gezeigt, dass der Becquereleffekt in Urano-Uranyllösung bei mittleren Konzentrationsverhältnissen der beiden Oxydationsstufen, durch Zusatz von Vanadinsulfat stark zurückgedrängt wird. Die neue Versuchsserie, über die hier berichtet werden soll, sollte zeigen, ob diese Schwächungen bei höher oxydierten Zusammensetzungen, die also in der Nähe reinen Uranylsulfats und reinen Vanadylsulfats gelegen sind, ebenfalls auftreten. Das Resultat dieser Versuchsreihe sind die Tabellen 21—24.

Sie zeigen eine ganz neue Erscheinung, das Auftreten einer Positivierung. Diese Positivierung wächst an zu einem Maximum, fällt bei fortgesetztem Belichten ab, geht in eine Negativierung über, die im Licht zu einem stationären Potential führt. An der Bildung dieses Potentials sind aber Positivierung und Negativierung beteiligt. Die Positivierung geht im Dunkeln rascher zurück als die Negativierung, daher beobachtet man ganz allgemein bei dem erwähnten stationären Potential ein rasches Abfallen nach der negativen Seite hin, sobald verdunkelt wird (Tabelle 24), dann erst beginnt die Abklingung des negativen Effektes. Die Positivierung ist umso stärker,

Tabellen 21—24,

enthaltend Messungen des Becquereleffektes am System:
[$U(SO_4)_2$, UO_2SO_4; $V_2(SO_4)_3$, $VOSO_4$] (vgl. Tabelle 18—20, S. 425).

Zelle und Elektroden: I und II wie in Tabelle 1.

Lampenentfernung: 15 cm.

Belastung der Lampe: 3 Amp., 53 Volt.

Tabelle 21.

Lösungszusammensetzung: 10 ccm (0·096-mol. UO_2SO_4, $^1/_1$-norm. H_2SO_4) + 1 ccm (0·1-mol. $VOSO_4$, $^1/_1$-norm. H_2SO_4).

Zeit	Potential I Volt	Potential II Volt	Belichtung
8. XII. 14			
9h 00	0·330	0·321	Dunkel
9h 00	—	—	Hell
9 01	0·334	—	„
9 07	0·351	—	„
9 30	0·377	—	„
10 10	0·384	—	„
10h 10	—	—	Dunkel
12 15	0·355	0·321	„

Tabelle 22.

Lösungszusammensetzung: 10 ccm {0·096-mol. UO_2SO_4; 0·002-mol. $U(SO_4)_2$} $^1/_1$-norm. H_2SO_4 + 1 ccm 0·1-mol. $VOSO_4$, $^1/_1$-norm. H_2SO_4.

Zeit	Potential I Volt	Potential II Volt	Belichtung
9. XII. 14			
9h 55	0·032	0·112	Dunkel
9h 55	—	—	Hell
9 56	0·286	—	„
10 00	0·315	—	„
10 10	0·328	0·112	„
10 36	0·278	—	„
11 00	0·182	—	„
11 30	0·168	—	„
1 30	0·168	0·108	„
1h 30	—	—	Dunkel
1 31	0·082	—	„
1 37	0·044	—	„
2 05	0·017	—	„

Tabelle 23.

Lösungszusammensetzung: 10 ccm $\left\{ \begin{array}{l} 0{\cdot}079\text{-mol. } UO_2SO_4 \\ 0{\cdot}017\text{-mol. } U(SO_4)_2 \end{array} \right\}$ $^1/_1$-norm. H_2SO_4

+ 1 ccm 0·1-mol. $VOSO_4$.

Zeit	Potential I Volt	Potential II Volt	Belichtung
21. XII. 14			
10h 05	0·063	0·060	Dunkel
10h 05	—	—	Hell
10 06	0·074	—	"
10 09	0·089	—	"
10 11	0·088	—	"
10h 11	—	—	Dunkel
10 12	0·079	—	"
10 26	0·057	—	"
11 23	0·046	—	"
1 40	0·056	0·058	"
1h 40	—	—	Hell
1 45	0·080	—	"
2 06	0·019	—	"
2 55	— 0·010	—	"
3 30	— 0·011	0·056	"
3h 30	—	—	Dunkel
3 32	— 0·016	—	"
3 35	— 0·013	—	"

Tabelle 24.

Lösungszusammensetzung: 10 ccm $\left\{ \begin{array}{l} 0{\cdot}087\text{-mol. } UO_2SO_4 \\ 0{\cdot}008\text{-mol. } U(SO_4)_2 \end{array} \right\}$ $^1/_1$-norm. H_2SO_4

+ 1 ccm 0·1-mol. $VOSO_4$, $^1/_1$-norm. H_2SO_4.

Zeit	Potential I Volt	Potential II Volt	Belichtung
24. XII. 14			
9h 45	0·066	0·066	Dunkel
9h 46	—	—	Hell
9 47	0·081	—	"
9 50	0·087	—	"
9 53	0·083	—	"
10 06	0·047	—	"
10 31	0·005	—	"
11 00	— 0·005	—	"
1 15	— 0·006	0·064	"
1h 15	—	—	Dunkel
1 20	— 0·016	—	"
1 25	— 0·013	—	"
2 10	— 0·011	—	"

je geringer der Uranogehalt ist, und ebenso ist die Abklingung der Positivierung bei geringem Uranogehalt kleiner als bei grösserem. Bei reinem Uranylsulfat mit Vanadylsulfatzusatz klingt die Positivierung langsam ab. Um diese Positivierung weiter aufzuklären, wurde sie nach Abschnitt III daraufhin untersucht, ob sie ebenfalls die Äusserung eines nachwirkenden Volumefftes des Lichtes seien. Versuche mit Lösungen, wie sie in den Tabellen 21—24 aufgeführt sind, ergaben keine deutlichen Resultate. Bei direkter Belichtung der Elektrode traten kleine Positivierungen auf, doch waren sie zu gering, als dass man bei ihrem raschen Verschwinden bei Verdunkelung das Auftreten der Potentialänderungen der Elektrode im Dunkeln hätte erwarten können. So wurde zu Versuchen übergegangen an reinen oder mit wenig Uranosulfat versetzten Uranylsulfatlösungen, den Lösungen, an denen die Daten der Tabellen 25—27 gemessen wurden. Diesen Lösungen wurde Vanadylsulfat zugesetzt.

Tabelle 25 gibt den Versuch an der mit Vanadylsulfat versetzten Uranylsulfatlösung von Tabelle 14. Die Aufladung der Elektrode im Dunkeln in der vorher belichteten Lösung ist sehr deutlich zu erkennen. Es liess sich die Erscheinung sogar an einer platinierten Netzelektrode,

Tabellen 25—27,

enthaltend Messungen des Becquereleffektes am System:
$U(SO_4)_2$, UO_2SO_4; $V_2(SO_4)_3$, $VOSO_4$ (ausgeführt nach Abschnitt III).
Bewegliche Elektrode: vgl. Tabelle 13 (ausgenommen Tabelle 26).
Lampenentfernung: 15 cm.
Belastung der Lampe: 3 Amp., 53 Volt.

Tabelle 25 (vgl. Tabelle 14).

Lösungszusammensetzung: 10 ccm (0·096-mol. UO_2SO_4, $^1/_1$-norm. H_2SO_4) + 1 ccm (0·1-mol. $VOSO_4$, $^1/_1$-norm. H_2SO_4).

Zeit	Potential Volt	Stellung der Elektrode	Belichtung
30. I. 15			
1h 25	0·302	oben	Dunkel
1h 25	—	oben	Hell
4 10	0·310	„	„
4h 10	—	unten	Dunkel
4 11	0·373	„	„
4 15	0·363	„	„
5 00	0·317	„	„
6 15	0·282	„	„

Tabelle 26.

Lösungszusammensetzung: vgl. Tabelle 25.
Elektrode: platiniertes *Pt*-Netz.

Zeit	Potential Volt	Stellung der Elektrode	Belichtung
28. I. 15			
4^h 00	0·341	oben	Dunkel
4^h 00	—	oben	Hell
5 30	0·344	„	„
5^h 30	—	unten	Dunkel
5 32	0·352	„	„
5 36	0·351	„	„
5 52	0·342	„	„

Tabelle 27. (Vgl. Tabelle 15).

Lösungszusammensetzung: 10 ccm { 0·096-mol. UO_2SO_4 / Spur $U(SO_4)_2$ } $^1/_1$-norm. H_2SO_4 + 1 ccm (0·1-mol. $VOSO_4$, $^1/_1$-norm. H_2SO_4).

Zeit	Potential Volt	Stellung der Elektrode	Belichtung
19. I. 15			
8^h 50	0·120	oben	Dunkel
8^h 50	—	oben	Hell
9 40	0·119	„	„
9^h 40	—	unten	Dunkel
9 41	0·240	„	„
9 43	0·266	„	„
9 45	0·256	„	„
10 00	0·117	„	„
10 20	0·107	„	„

wenn auch weniger ausgeprägt, feststellen. Eine Versuchsserie an der Lösung von Tabelle 15, die mit Vanadylsulfat versetzt wurde, ergab Tabelle 27. Die Lösung enthält eine Spur Uranosalz, hat daher ein erheblich niedrigeres Dunkelpotential als die reine Uranyllösung. Die Positivierung ist auch hier stark.

Die vorstehenden Versuche lassen mit aller Deutlichkeit erkennen, dass auch der positive Effekt auf einem nachwirkenden Volumeffekt des Lichtes beruht.

Eine interessante Beobachtung konnte gemacht werden, als den in Tabelle 25 und 27 untersuchten Lösungen Oxalsäure zugesetzt wurde. Die Lösungen wurden ca. $^1/_{10}$-mol. an Oxalsäure gemacht. Die Positivierung verschwand fast ganz und nur in der Lösung ohne Uranosulfat war

sie überhaupt noch merklich. Dagegen trat nun ein langsam anklingender negativer Effekt auf, der wohl zum grössten Teil Reduktionseffekt sein dürfte.

2. Der Becquereleffekt an Uranylchlorid in $^1/_1$-norm. *HCl*.

Uranylchlorid zeigt in *HCl* gelöst gar keine Fluoreszenz. Wie verhält sich nun Uranylchlorid elektrometrisch im Licht? Eine Voruntersuchung ergab für das reine Uranylchlorid keine Negativierung, sondern eine starke Positivierung, die aber nach einigen Belichtungen weitgehend zuückging. Bei Gegenwart von einer geringen Menge von Uranochlorid war auch die Positivierung verschwunden, und die Lösung zeigte keinerlei Lichteffekt. Nach Abschnitt III S. 416 untersucht, wie das mit der Positivierung an der Uranlösung bei Gegenwart von Vanadinsalz geschehen war, ergab sich wie dort, wie aus Tabelle 28 hervorgeht, dass der positive Effekt ebenfalls auf einem Volumeffekt beruht. Belichtung durch ein Blaufilter (ammoniakalisch $CuSO_4$) erzeugte den positiven Effekt in gleicher Stärke wie ohne Filter, so dass auch hier lediglich die blauen und violetten Strahlen erregend wirken (Tabelle 29). An einer platinierten Elektrode lässt sich der positive Effekt an Uranylchlorid nicht nachweisen. Die Dunkelpotentiale waren für die blanke und die platinierte Elektrode genau dieselben. Vanadyl-

Tabelle 28.

Lösungszusammensetzung: 0·1-mol. UO_2Cl_2, $^1/_1$-norm. *HCl*.
Elektrode: vgl. Tabelle 25.
Lampenentfernung: 15 cm. **Belastung:** 3 Amp., 53 Volt.

Zeit	Potential Volt	Stellung der Elektrode	Belichtung
12. II. 15			
11^h 45	0·620	oben	Dunkel
11^h 45	—	oben	Hell
12 32	0·627	„	„
12^h 32	—	unten	Dunkel
12 33	0·775	„	„
12 35	0·772	„	„
12 40	0·752	„	„
12^h 41	—	oben	Dunkel
12 42	0·740	„	„
12 50	0·652	„	„
12^h 50	—	unten	Dunkel
12 51	0·704	„	„
12 53	0·686	„	„

Tabelle 29.

Lösungszusammensetzung: } vgl. Tabelle 28.
Elektroden usw.: }

Belichtung durch ammoniakalischen $CuSO_4$-Filter.

Zeit	Potential Volt	Stellung der Elektrode	Belichtung
13. II. 15			
9h 50	0·642	oben	Dunkel
9h 50	—	oben	Hell
11 20	0·637	„	„
11h 20	—	unten	Dunkel
11 21	0·759	„	„
11 31	0·601	„	„
11 40	0·574	„	„

sulfatzusatz führt zu einem Verschwinden der Positivierung. Das Dunkelpotential der Uranylchloridlösung wurde dabei durch den Zusatz nicht wesentlich geändert, so dass wir also ein Uranylpotential vor uns haben. Mit zunehmender Zahl von Belichtungen wird eine Uranylchloridlösung unempfindlicher, sie gibt immer kleinere positive Effekte. Diese Erscheinung kann nicht an der Elektrode hängen; denn dieselbe Elektrode in eine frische Lösung gebracht, zeigt beim Belichten wieder den Effekt in ursprünglicher Grösse. Die beobachtete Ermüdung muss offenbar mit einer Veränderung in der Lösung zusammenhängen, etwa im Auftreten kleiner Mengen Uranosalz, vielleicht auch im Verbrauch gelösten Luftsauerstoffes. Oxalsäurezusatz verursacht beim Belichten einen raschen Potentialfall nach der negativen Seite, der offenbar auf Reduktion zurückzuführen ist.

3. Der Becquereleffekt an Uranylsulfatlösung bei Gegenwart von SO_2.

SO_2 in Uranylsulfatlösung gelöst, schwächt deren Fluoreszenz äusserst stark, und zwar ist es gleichgültig, ob man in die schwefelsaure Lösung Sulfit eintrage, oder ob man einfach gasförmiges SO_2 sich auflösen lasse, so dass also die Wirkung wesentlich der schwefligen Säure zukommt. Die Untersuchung des Becquereleffektes an einer derartigen SO_2-haltigen Uranylsulfatlösung ergibt einen starken und äusserst rasch an- und abklingenden negativen Effekt. Die Lösung zeigt sich in ihrer Farbe kaum geändert, höchstens besitzt sie einen Stich ins Grüne, was auf geringe Reduktion deuten würde (Tabelle 30).

Tabelle 30.

Lösungszusammensetzung: 0·1-mol. UO_2SO_4, $^1/_1$-norm. H_2SO_4 + SO_2 (gasförmig).

Elektroden: I und II, vgl. Tabelle 1.

Entfernung der Lampe: 15 cm. Belastung: 3 Amp., 53 Volt.

Zeit	Potential I Volt	Potential II Volt	Belichtung
4. XII. 14			
11^h 25	0·099	0·061	Dunkel
11^h 25	—	—	Hell
11 26	— 0·013	—	„
11 29	— 0·040	—	„
11 40	— 0·054	—	„
12 30	— 0·053	0·060	„
12^h 30	—	—	Dunkel
12 31	— 0·028	—	„
12 45	0·019	—	„
1 00	0·031	—	„

4. Der Becquereleffekt an Urano—Uranylsulfatlösung bei Gegenwart von $FeSO_4$.

Eisensalze, und zwar sowohl zwei- als dreiwertige, schwächen die Fluoreszenz enorm. Auf den negativen Becquereleffekt haben beide Ionen des Eisens, das Fe^{++} und Fe^{+++} ebenfalls einen ausgesprochenen abschwächenden Einfluss. Fe^{+++} vernichtet schon in ganz kleiner Menge jede Spur des Effektes. Aus der Lage des Dunkelpotentials sind wir berechtigt, auf ein Eisenpotential zu schliessen, was an und für sich schon genügen würde, das Auftreten eines Becquereleffektes auszuschliessen (vgl. Abschnitt IV).

Eine besondere Versuchsreihe wurde für den Ferrosulfatzusatz ausgeführt. Das $FeSO_4$ wurde in $^1/_4$-mol. Lösung, $^1/_1$-norm. H_2SO_4 angewendet. Das Dunkelpotential dieser Lösung ergab sich zu 0·264 Volt, bezogen auf $^1/_{10}$-norm. Kalomelelektrode. Belichtung ergab an dieser Eisenlösung keine Potentialänderung. Der Zusatz von 1 ccm dieser Lösung zu 10 ccm $^1/_{10}$-mol. Uranylsulfat ergab sofort das Potential 0·268 Volt, während die Uranyllösung allein ein Potential von etwa 0·350 Volt zeigte. Der so gemessene Potentialwert des Gemisches ist also wesentlich ein Eisenpotential, trotzdem die Lösung nur $^1/_{40}$-mol. an Fe^{++} war. Belichtung erzeugte keine Potentialänderung. Die Versuche wurden daraufhin fortgesetzt mit Uransulfatlösung, die auch Uranosalz enthielt. Diese Uranlösung allein zeigte in bekannter Weise

einen starken negativen Effekt. Ein Zusatz von 1 ccm der obigen Ferrosulfatlösung zu 10 ccm Uranlösung veränderte das Dunkelpotential der Uranlösung von 0·072 Volt auf 0·086 Volt. Das Potential war also nun wesentlich ein Uranpotential. Belichtung dieses Systems führte seltsamer Weise zu einer **Positivierung**, und zwar in vollkommen reproduzierbarer Weise. In Tabelle 31 ist eine von vielen derartigen Messungen aufgeführt. Auch diese Positivierung muss einem Volumeffekt des Lichtes zugeschrieben werden, da sie auch im Dunkeln in der vorher belichteten Lösung zu erhalten war, in der Weise, wie das in Abschnitt III auseinandergesetzt wurde. Negative Effekte waren keine zu erhalten. Dagegen war es möglich, durch Zusatz von SO_2 den positiven Effekt zum Verschwinden zu bringen.

Tabelle 31 (nach Abschnitt III).

Lösungszusammensetzung: 10 ccm $\left\{\begin{array}{l} 0\cdot075\text{-mol. } UO_2SO_4 \\ 0\cdot010\text{-mol. } U(SO_4)_2 \end{array}\right\}$ $^1/_1$-norm. H_2SO_4
+ 1 ccm (0·25-mol. $FeSO_4$, $^1/_1$-norm. H_2SO_4).

Elektrode: vgl. Tabelle 26.

Lampenentfernung: 15 cm. **Belastung:** 3 Amp., 53 Volt.

Zeit	Potential Volt	Stellung der Elektrode	Belichtung
3. III. 15			
1h 00	0·088	oben	Dunkel
1h 00	—	oben	Hell
1 54	0·090	„	„
1h 54	—	unten	Dunkel
1 55	0·106	„	„
2 12	0·089	„	„
3 42	0·086	„	„

Zwei Ergebnisse sind durch die Versuche dieses Abschnittes gewonnen. Es ergibt sich erstens die Gewissheit, dass **zwischen den Potentialänderungen an der Elektrode und der Fluoreszenz in Uranlösungen ein enger Zusammenhang existiert**, und zweitens besteht die interessante Tatsache, dass **neben dem negativen Effekt ein positiver vorkommen kann**. Positivierungen sind von Titlestad[1]) an seinen Photoketten beobachtet worden. Dabei handelte es sich jedoch meistens um Positivierungen in uranoreichen Lösungen, während die Erscheinungen, die im vorstehenden beschrieben wurden, nicht in uranoreichen Gemischen auftreten, sondern eher durch Urano-

[1]) a. a. O.

salz vernichtet werden. Die von Schiller[1]) an reinen Uransulfatlösungen ab und zu aufgefundenen positiven Effekte dürften mit den von mir beobachteten identisch sein. Negativierung und Positivierung bestehen unter Umständen nebeneinander, was mit Notwendigkeit auf die Annahme zweier sich überlagernder potentialbestimmender Reaktionen führt, sofern man die Erscheinung vom chemischen Gesichtspunkte aus behandeln will; die Aufladungstheorie würde in dem Bestehen eines positiven und negativen Effektes eine Stütze für die Annahme des Vorhandenseins freier entgegengesetzter Ladungen sehen.

Theoretischer Teil.

Eine Theorie des Becquereleffektes an Urano—Uranylsulfat hat zu berücksichtigen, dass dieser elektrische Effekt nicht die einzige Erscheinung ist, der eine durch Licht bewirkte Veränderung dieser Salze zugrunde liegt. Die Uranylsalze sind schon lange bekannte und häufig angewendete Photokatalysatoren; dabei ist zu bemerken, dass es in den meisten Fällen sicher ist, dass sie nicht im eigentlichen Sinne katalytisch wirken, da sie bei den betreffenden Lichtreaktionen zu Uranosalz reduziert werden[2]). Weitere Rücksicht ist zu nehmen auf die Fluoreszenz der Uranylsalze im gelösten und festen Zustand. Ein Zusammenhang dieser drei durch Licht hervorgerufenen Phänomene ist sicher vorhanden. Abgesehen von der wichtigen Tatsache, dass das wirksame Licht in allen drei Fällen dasselbe ist, wenigstens was das sichtbare Spektrum betrifft — im *UV* liegen eben noch nicht genügende Daten vor —, so ist nun eine sehr nahe Beziehung zwischen dem Becquereleffekt und der Fluoreszenz durch meine Versuche über die Wirkung von Zusätzen auf beide Erscheinungen wahrscheinlich gemacht. Auf eine ebenfalls nahe Beziehung zwischen Fluoreszenz und Photoreaktion deuten die Seite 431 gemachten Angaben, dass auch Oxalsäure die Fluoreszenz stark herabsetzt, während Ameisensäure viel geringer wirkt und auch viel schwerer durch Licht bei Gegenwart von Uranylsalz zersetzt wird als Oxalsäure. Eine Beziehung zwischen Becquereleffekt und photochemischer Reaktion hat sich bis jetzt nicht finden lassen. So findet Schiller[3]) den negativen Effekt an dem im Licht reagierenden System Uranylsalz + Oxalsäure neben einem Reduk-

[1]) a. a. O. S. 656.

[2]) Vgl. z. B. Bolin, Zeitschr. f. physik. Chemie 87, 490 (1904), woselbst auch die Literatur über die photochemischen Reaktionen der Uransalze.

[3]) a. a. O. S. 657.

tionseffekt. Ich habe Versuche darüber angestellt, ob bei Zusatz von Vanadylsulfat, wodurch bekanntlich der negative Effekt stark herabgesetzt wird, auch die Reaktionsgeschwindigkeit bei der Oxalsäurezersetzung beeinflusst werde, konnte aber einen deutlichen Einfluss nicht finden. Doch waren die Versuche zu wenig exakt, ich habe daher auch nicht ausführlich darüber berichtet. Während also der negative Effekt nur sehr lose mit den durch Uranylsalz im Licht bewirkten Zersetzungsreaktionen organischer Körper zusammenzuhängen scheint, besteht wahrscheinlich ein engerer Zusammenhang dieser Lichtreaktionen mit dem positiven Effekt, worauf die Seite 438 angegebene Beobachtung hindeutet, dass Oxalsäure die Positivierung im System U^{IV} U^{VI}, V^{III} V^{IV} ganz oder nahezu zum Verschwinden bringt.

Man übersieht, die Art des dreifachen Zusammenhanges zwischen Becquereleffekt, Fluoreszenz und photochemischer Reaktion bei den Uransalzen ist noch dunkel. Werden jedoch zur Erklärung der einen Erscheinung Annahmen gemacht, so kann ihre Wahl nicht ganz unabhängig sein von Erklärungen der beiden anderen Erscheinungen.

Um zur theoretischen Verwertung des in dieser Arbeit mitgeteilten experimentellen Materials überzugehen, vergegenwärtigen wir uns kurz, was an Tatsachen gefunden wurde.

1. Zunächst sehen wir, dass das im Licht unter Strom stehende Urano—Uranyl-Photoelement sich genau so verhält wie eine gewöhnliche galvanische Kette bei Stromentnahme, dass also hier der Annahme nichts entgegensteht, dass wir es mit einem Volta-Effekt zu tun haben.

2. Lichtempfindlicher Systemteil ist das Uranylsulfat.

3. Der Becquereleffekt beruht auf einem nachwirkenden Volumeffekt des Lichtes in den Urano—Uranyllösungen.

4. Der Effekt ist in seiner Grösse und Geschwindigkeit der Entwicklung abhängig von der Art des Dunkelpotentials der Elektrode.

5. Der Effekt ist von Zusatzstoffen abhängig, derart, dass er von ihnen stark geschwächt wird. Die wirksamen Zusätze sind, soweit die Versuche schon ein Urteil gestatten, solche, deren Ionen oxydierende oder reduzierende Eigenschaften besitzen. Gewisse Zusätze wie Vanadinsalze, Eisensalze usw. vermindern den negativen Effekt und lassen neben diesem einen positiven Effekt in dem Masse hervortreten, je geringer die Uranomenge ist. Uranosalz in grösserer Konzentration vernichtet den positiven Effekt.

6. Ähnlich wie auf den Becquereleffekt wirken die untersuchten Zusätze auf die Fluoreszenzintensität der Uranylsalze vermindernd ein. Schweflige Säure und Uranosalz zerstören die Fluoreszenz, nicht aber

den negativen Becquereleffekt, während der positive Effekt bei ihrem Zugegensein nicht oder nur schwach auftreten kann. Uranylchlorid in *HCl*-Lösung fluoresziert nicht und gibt bei Abwesenheit von Uranochlorid einen positiven Effekt, bei Anwesenheit von Uranochlorid ist weder ein positiver noch ein negativer Effekt zu konstatieren. Temperaturerhöhung vermindert die Fluoreszenz der Uranylsulfatlösung.

Untersuchen wir nun die Aufnahmefähigkeit der bestehenden Theorien für die vorstehenden neuen Tatsachen, wobei wir zunächst Aufladungstheorie und chemische Theorie einander gegenüberstellen.

Das Problem des Becquereleffekts hat, wie in der Einleitung auseinandergesetzt wurde, eine Doppelnatur, seine theoretische Lösung begreift eine Annahme über die Natur der primären Lichtwirkung und die Erklärung des Effektes aus dieser Annahme heraus in sich.

Die Goldmann-Samsonowsche Theorie wird charakterisiert durch ihre Auffassung des zweiten Teiles des Problems. Die Grundannahme Goldmanns, die einen lichtelektrischen Effekt als Ursache des Becquereleffekts ansieht, kann tatsächlich auch für eine chemische Theorie die Grundlage abgeben und fällt daher als eigentliches Charakteristikum für seine und entsprechend auch für Samsonows Theorie des Becquereleffektes weg, wogegen die Vorstellung von einer Aufladung der Elektrode durch an sie abgegebene Ladungen seitens durch den lichtelektrischen Effekt gelieferter geladener Moleküle, dieser Theorie das besondere Gepräge gibt.

Einen wesentlichen Vorzug besitzt die Aufladungstheorie darin, dass sie mit den Fluoreszenzerscheinungen leicht in Beziehung gebracht werden kann, sofern man Vorstellungen elektronischer Natur, wie sie in der Physik für die Fluoreszenz entwickelt werden, heranziehen will. Sie besitzt aber diesen Vorzug auch nur vermöge ihrer Grundannahme. Eine chemische Theorie des Becquereleffektes, die in ihre Annahmen über das Wesen der primären Lichtwirkung elektronische Vorstellungen aufnimmt, wird diesen Vorzug mit der Aufladungstheorie teilen.

Die Frage, die also vor allem zur Entscheidung drängt, ist nicht darauf gerichtet, ob das Licht an den absorbierten Molekeln Elektronen abspaltet, sondern darauf, ob die Potentialänderung an der Elektrode durch Aufladung oder durch Änderung eines bestehenden Voltaeffektes verursacht wird.

Zunächst ist die Aufladungstheorie dahingehend zu präzisieren, dass von einer Superposition einer Aufladung über das Dunkelpotential, wie das Goldmann und Samsonow anzunehmen scheinen, nicht die Rede sein kann. Das Dunkelpotential kommt dadurch zustande, dass durch

eine chemische Umladungsreaktion die Elektrode ihre Aufladung erhält, welche dann in gewissem Sinne der potentialbestimmenden Reaktion das Gleichgewicht hält. Jede Zuführung oder Wegnahme von Ladungen an der Elektrode muss eine chemische Änderung in der Elektrodenschicht herbeiführen. Das Potential der Elektrode ist dabei notwendigerweise immer gleich dem Potential, das die Elektrodenschicht für sich der Elektrode aufdrücken würde. Das Lichtpotential ist also im Grunde jederzeit durch einen Voltaeffekt gegeben, und die obige Frage wird dahin präzisiert: Ist die Änderung des im Dunkeln bestehenden Voltaeffektes die sekundäre Erscheinung, hervorgebracht durch primäre Aufnahme von Ladungen seitens der Elektrode oder ist die Änderung des Voltaeffektes der primäre Vorgang. Diese Präzisierung ist tatsächlich nicht ohne Bedeutung, wenn man die Folgen bedenkt, die sie für die Auffassung der Nachwirkung des Becquereleffektes hat. Im Dunkeln ist der Effekt und seine Veränderung allein bedingt durch das chemische Potential an der Elektrode und dessen Veränderung, gleichgültig, ob wir die Potentialänderung im Licht durch die Aufladungstheorie oder durch eine chemische Theorie zu erklären versuchen. Die Abklingung kann daher nicht erklärt werden durch den Ausgleich von Ladungen. Die Theorie der Aufladung von Elektroden im Elektrolyten ist den Verhältnissen nachgebildet worden, wie sie beim eigentlichen Hallwachseffekt vorliegen; es besteht aber ein bedeutsamer Unterschied eben darin, dass die Körper, deren Aufladung oder Entladung unter Einfluss des Lichtes beim Studium des Hallwachseffektes untersucht werden, in Dielektrika eingebettet sind. Es stehen daher ihre Dunkelaufladungen in keiner Weise in Beziehung zu einer chemischen Reaktion, durch die sie erzeugt und die wieder von ihnen beeinflusst würde. Besteht aber an einem Körper ein Voltaeffekt, so kann sich diesem nicht eine Aufladung superponieren, das Potential dieses Körpers ist immer gegeben durch einen Voltaeffekt, auch wenn Ladungen an ihn abgegeben werden, ob diese Ladungen nun von aussen durch einen Draht oder aus der Lösung von einem Hallwachseffekt herrührend, ihm zugeführt werden.

Eine Hauptschwierigkeit der Aufladungstheorie liegt nun gerade in dem Abgeben von Ladungen an die Elektrode. Welcher Natur sind diese Ladungen? Es müssen Mol-Ionen sein oder freie Elektronen, denn elektrolytische Ionen, die zur Abgabe von Ladungen befähigt wären, würden bei diesem Akt an der Elektrode ein Oxydations-Reduktions-Potential entwickeln, was gegen die Grundvorstellungen der Aufladungstheorie wäre. Die Ladungen dieser Mol-Ionen können durch gewisse

Ionen aufgenommen werden; das wäre die Wirkung der Zusätze. Es ist nun merkwürdig, dass zwar die Vanadyl-Ionen zu einer derartigen Ladungsaufnahme befähigt sind, nicht aber die Uranyl-Ionen; denn wären diese dazu imstande, so könnte es ja nicht zur Ausbildung eines Effektes kommen. Beide Ladungsarten gelangen nebeneinander an die Elektrode, da sich Negativierung und Positivierung überlagern (vgl. S. 434). Von einer Trennung der Ladungen durch die Anfangsgeschwindigkeiten der einen Art in zwei Schichten, wie das von Goldmann vorausgesetzt wird, kann in unserm Falle nicht die Rede sein; diese Annahme verbietet sich mit Rücksicht auf das Bestehen einer Potentialänderung beim Einbringen der Elektrode in die verdunkelte, aber belichtet gewesene Lösung (vgl. S. 417). Die Aufladungstheorie ist gezwungen, vor allem den negativen Ladungen eine sehr grosse Lebensdauer zuzuschreiben. Eine wesentliche Schwierigkeit entsteht für die Aufladungstheorie durch folgende Frage: Wie gelangen die beiden entgegengesetzten Ladungen in gleicher Weise durch das Potentialgefälle der Doppelschicht, die die Feldwirkung der Elektrode nach der Lösung hin abschirmt? Das Bestehen einer Positivierung und einer Negativierung zwingt ja zur Annahme, dass beide Ladungsarten an die Elektrode abgegeben werden. Wohl dürfte die Aufladungstheorie auch hier eine Antwort haben. Es zeigt sich eben hier die ganze Leistungsfähigkeit dieser Theorie, die begründet ist in einer willkürlichen Wahl der Eigenschaften der vorausgesetzten Ladungen. Gegenüber den willkürlichen Festsetzungen der Aufladungstheorie ziehe ich es vor, eine Erklärung der beobachteten Erscheinungen in einer chemischen Theorie zu suchen. Man beachte übrigens, wie nahe die Aufladungstheorie dem Übergehen in eine chemische Theorie gerückt ist. Nur dadurch, dass die Ladungen unter Umständen nicht sofort in der Lösung aufgenommen werden von elektrolytischen Ionen, während sie es unter anderen vollkommen analogen Umständen tun, ist es möglich, die Theorie zu halten. Freilich würde die Aufladungstheorie für den Fall der Urano—Uranyl-Photokette erst dann gänzlich unmöglich, wenn kein Leitfähigkeitseffekt existiert. Haben wir Ladungen von der enormen Beständigkeit, wie sie die Versuche über den Becquereleffekt ergeben, so muss deren Existenz durch Leitfähigkeitsänderung aufgewiesen werden können. Ein negatives Resultat würde aber noch nicht das Aufgeben der primären Annahme eines Hallwachseffektes nach sich ziehen, da ja die Zeit, während welcher das Elektron frei ist, ausserordentlich kurz sein könnte, so dass es während dieser Zeit im elektrischen Feld nur verschwindend kleine Wege zurücklegen könnte, wenn nicht das Feld

von solcher Grösse wäre, dass das Elektron an der Rückkehr überhaupt verhindert würde.

Um eine chemische Theorie des Effektes aufstellen zu können, wird man zunächst zu entscheiden haben, ob die Änderung des Voltaeffektes, die nun hier als primär angenommen wird, einem geänderten chemischen Potential der Reaktionsteilnehmer zugeschrieben werden muss oder ob durch das Auftreten neuer Stoffe neue potentialbestimmende Reaktionen in Konkurrenz mit der Dunkelreaktion treten.

Jene erste Ansicht, wie sie von Baur entwickelt wurde, muss für unsere Photokette als undurchführbar angesehen werden, namentlich auf Grund der Resultate von Abschnitt V, wonach eine photochemische umkehrbare Gleichgewichtsverschiebung nicht besteht. Nun könnte sich die Theorie vom geänderten thermo-dynamischen Potential noch halten durch das Fallenlassen der Umkehrbarkeit der potentialbestimmenden Reaktion, wodurch man dann zu stationären Zuständen geführt würde. Doch lässt das Bestehen einer Positivierung, die ebenfalls dem Uranylsulfat zugeschrieben werden muss, es als aussichtslos erscheinen, den Becquereleffekt direkt mit dem geänderten thermodynamischen Potential des Uranyls in Beziehung zu setzen. Die Änderung dieser Grösse kann für das Uranylsalz natürlich unter gegebenen Umständen nur eine vollkommen eindeutige sein, der notwendigerweise auch eine eindeutige Potentialverschiebung entsprechen müsste. Die Frage, ob es möglich ist, die bei lichtempfindlichen Stoffen doch zweifellos mit der Lichtabsorption beginnende Änderung des thermodynamischen Potentials elektrometrisch zu bestimmen, bleibt aber immer noch offen. Es ist für unsern Fall nur sicher, dass der gemessene Effekt nicht identisch ist mit jener Potentialänderung.

Für unsere theoretischen Bestrebungen bleibt uns nun nur die zweite oben erwähnte Richtung, in der sich chemische Theorien bewegen können: Der Becquereleffekt ist in seinen verschiedenen Formen verschiedenen neu zur Dunkelreaktion hinzutretenden potentialbestimmenden Reaktionen zuzuschreiben. Diese Reaktionen haben ihre Ursache im Auftreten neuer Stoffe unter dem Einfluss des Lichtes. Das neue System ist instabil. Für seine Rückumwandlung verfügen wir über die ganze Skala chemischer Reaktionsgeschwindigkeiten, und wenn wir dem System eine grössere Lebensdauer zuschreiben, so ist das aus den Reaktionsverhältnissen heraus zu erklären und lange nicht so willkürlich, wie wenn wir Ladungen bald kurze und bald lange Zeit bestehen lassen. Welcher Art sind nun diese neuen Stoffe?: Die

einzigen Eigenschaften, die wir ihnen zunächst zuschreiben können, sind: Sie müssen mit U^{IV} oder U^{VI} zusammen der Elektrode ein reduzierenderes oder oxydierenderes Potential aufdrücken können, als dem Vorgang $U^{IV} + 2F = U^{VI}$ entspricht. Es muss sich also um elektrolytische Ionen handeln und es können daher nur Oxydationsstufen des Urans in Frage kommen, also etwa U^{III}, U^{V} und U^{VIII}. Alle drei Oxydationsstufen existieren. U^{III} ist ausserordentlich unbeständig. Über die Beständigkeit von U^{V} und U^{VIII} in Lösungen, wie sie auf den Becquereleffekt untersucht wurden, ist etwas Sicheres nicht bekannt, doch müssen wir annehmen, dass die Konzentration des U^{V} in den Urano—Uranyllösungen eine enorm kleine ist. Das schliesst aber nicht aus, dass durch Lichtwirkung entstandenes U^{V} für kurze Zeit in jenen Lösungen bestehen kann.

Die mitzuteilende Theorie geht aus von der physikalischen Vorstellung einer Elektronenlockerung oder eventuell -abspaltung am Uranylion durch Licht. Die betrachteten Elektronen treten aber nicht frei auf, sondern werden sofort von Uranylionen oder auch von anderen Ionen aufgenommen, so dass sich der ganze Vorgang rein chemisch etwa folgendermassen darstellen lässt:

$$U^{VI}_{\text{Licht}} + 2\,U^{VI} = 2\,U^{V} + U^{VIII} \qquad (1)$$

Wesentlich an dieser Gleichung ist, dass sie das Auftreten von U^{V} und U^{VIII} in plausibler Weise darzustellen vermag. Mit U^{V} und U^{VIII} sind wir imstande, die Negativierung und die Positivierung zu deuten als Potentiale, die den Reaktionen:

$$U^{IV} - 1F = U^{V} \quad \text{und} \quad U^{VIII} = U^{VI} + 2F$$

entsprechen. Unsere Theorie fällt und steht mit einer gewissen Beständigkeit von U^{VIII} und namentlich von U^{V}. Wie bereits bemerkt, darf die Konzentration des U^{V} in vollständig abgeklungenen Urano-Uranyllösungen nur eine verschwindend kleine sein, denn nur so ist es möglich, dass die verhältnismässig kleinen Mengen durch Lichtwirkung entstehenden U^{V} die grossen Potentialverschiebungen zu erzeugen vermögen.

Bringen wir eine Elektrode in die belichtete Urano—Uranyllösung, in der sich also U^{IV}, U^{V}, U^{VI} und U^{VIII} vorfinden, so werden sich an ihr eine Reihe von potentialbestimmenden Vorgängen abspielen, deren Resultat schwer zu übersehen wäre, wenn nicht gewisse Vereinfachungen im System eintreten würden. Eine solche Vereinfachung ist das Wegfallen von U^{VIII} bei Gegenwart von U^{IV}. Sind merkliche Mengen von U^{IV} vorhanden, so werden wir die potentialbestimmenden Reaktionen:

$U^{IV} + 1F = U^{V}$, $U^{V} + 1F = U^{VI}$, $U^{VI} = U^{IV} + 2F$ an der Elektrode vorfinden, deren Konkurrenz das Lichtpotential ergibt. Um die Negativierung zu erhalten, sind wir dabei genötigt, das Lichtpotential als wesentlich durch die zweite Reaktion bedingt anzusehen, wozu wieder erforderlich ist, dass diese Reaktion mit grösserer Geschwindigkeit verläuft als die beiden andern. Die Geschwindigkeitsverhältnisse können jedoch sehr verschoben werden, durch die Elektrode selbst, die vermöge ihrer katalytischen Wirkungen die einzelnen Reaktionen in verschiedener Weise beschleunigen kann. Dies kann mit ein Grund sein, warum an platinierten Elektroden die Lichtpotentiale in schwächerem Masse auftreten als an blanken Elektroden, es würde beispielsweise die dritte Elektrodenreaktion schneller an platinierter Elektrode als an blanker ablaufen. Ein weiterer Umstand, der die Lichtpotentiale von der Elektrode abhängig machen kann, ist der: U^{V} ist an und für sich unbeständig und zerfällt mit der Zeit in U^{IV} und U^{VI}. Dieser Zerfall kann nun von der Elektrode katalytisch beschleunigt werden, und dies scheint mir der Hauptgrund zu sein für den abschwächenden Einfluss der Platinierung auf die Lichtpotentiale.

Lassen wir den U^{IV}-Gehalt unmerklich werden, indem wir analytisch reine Uranylsulfatlösung verwenden, so wird nun U^{VIII} zwar nicht durch U^{IV}, wohl aber durch U^{V} aufgezehrt werden, und es resultiert so die beobachtete Unempfindlichkeit der reinen Uranylsulfatlösung. Natürlich wird auch bei grösserer Konzentration an U^{IV} etwas U^{V} durch Reaktion mit U^{VIII} aus dem System verschwinden, und man übersieht, es wird ganz von den Konzentrationsverhältnissen abhängen, ob überwiegend U^{IV} oder überwiegend U^{V} von U^{VIII} verbraucht wird. In analytisch reiner Uranylsulfatlösung müssen sowohl die Konzentration des U^{IV} als diejenige des U^{V} klein werden, und damit ist auch der Grund für die enorme Polarisierbarkeit der entsprechenden Zellen gegeben. (Vgl. S. 411.) Aus dem Umstand, dass schon bei relativ kleinen U^{IV}-Gehalten (kleiner als 10%) ein Minimum der Polarisierbarkeit existiert, lässt sich schliessen, dass die im Licht auftretenden Konzentrationen des U^{V} und U^{VIII} im Vergleich zu den Konzentrationen von U^{VI} und auch U^{IV} klein sind.

Die Wirkung zugesetzter Stoffe.

Wie wir gesehen haben, sind die den Becquereleffekt beeinflussenden Stoffe solche, die Oxydation oder Reduktion zu erleiden vermögen. Es wird sich daher ihr Verhalten mit demjenigen des U^{IV} und U^{VI}

decken, derart, dass wir für den zugesetzten Stoff analog der Gleichung (1) (auf S. 449) die Beziehungen haben werden:

$$U^{VI}_{\text{Licht}} + 2A^{n} = U^{IV} + 2A^{n+1} \quad (2) \qquad U^{VI}_{\text{Licht}} + A^{n} = U^{V} + A^{n+1} \quad (3)$$

$$U^{VI}_{\text{Licht}} + 2A^{n+1} = 2A^{n} + U^{VIII}. \quad (4)$$

Das Wesentliche bei dieser Auffassung ist, dass der zugesetzte Stoff $A(A^{n}, A^{n+1})$ direkt in die primäre Lichtwirkung eingreift. Man sieht sofort, dass solche Zusätze das elektromotorische Verhalten der Systeme im Licht ungemein komplizieren muss. Neben die vorhin geschilderten Potentialreaktionen des blossen U^{IV}, U^{V}, U^{VI}, U^{VIII}-Systems tritt nun noch als weitere mögliche Reaktion: (A^{n}, A^{n+1}) und es wird ganz von der jeweiligen Reaktionsgeschwindigkeit abhängen, von welcher Art und Vorzeichen das Potential an der Elektrode ist. Als weitere Komplikation tritt hinzu, dass Reaktionen auch zwischen den aus den Vorgängen (1), (2), (3), (4) hervorgehenden Ionen vorkommen können. Solche Reaktionen werden im allgemeinen das System rasch in seinen Dunkelzustand zurückführen, so dass erhebliche Potentialverschiebungen nicht zu beobachten sind.

Es seien im folgenden die möglichen Wirkungsweisen der untersuchten Zusätze besprochen.

1. Vanadinsalz (V^{III}, V^{IV}).

Bei Gegenwart von viel U^{IV} ergibt sich nur eine Negativierung, die auf U^{V} mit U^{VI} zurückgeführt werden kann. Bei wenig U^{IV} haben wir anfänglich Positivierung mit anschliessender Negativierung, die zu einem stationären Zustand führt, bedingt durch die teilweise Kompensation eines positiven und eines negativen Effektes (vgl. S. 434). Die Positivierung kann herrühren von U^{VIII} aus Vorgang (4) oder von U^{IV} aus Vorgang (2) und (3). Die Negativierung kann herrühren von U^{V} aus (1) und (3).

2. Jod (J, J').

Vorgang (4). Reduktion von Jod zu Jodion. Sofortige Rückoxydation durch U^{VIII}, daher kein negativer Effekt und nur schwache Positivierung.

3. Jodwasserstoff. Ähnlich wie 2.

4. Ferrosulfat.

Vorgang (2) oder (3). Potentialbestimmend bei der Positivierung ist wahrscheinlich Fe^{II}, Fe^{III}.

5. Schweflige Säure.

Vorgang (2) oder (3). Potentialbestimmend U^{V}, U^{VI}.

6. Oxalsäure, Ameisensäure usw.

Vorgang (2) oder (3). Potentialbestimmend U^{V}, U^{VI}. Es wird auf diese Weise dem Umstande Rechnung getragen, dass durch Oxalsäure die Positivierung geschwächt wird (vgl. S. 434), während die Negativierung bestehen bleibt.

Das Verhalten von Uranylchlorid.

Uranylchlorid zeigt nur eine Positivierung und zwar nur bei verschwindend kleinen Uranogehalten. Eine Negativierung ist unter keinen Umständen in merklicher Grösse aufgetreten. Die gegebene Erklärung ist wohl die, dass U^{V} hier sehr rasch in U^{IV} und U^{VI} zerfällt, so rasch, dass es sich nicht potentialbestimmend betätigen kann. Die Positivierung wäre dann der Reaktion U^{VI}, U^{VIII} zuzuschreiben, wobei das U^{VIII} durch kleine Mengen U^{IV} zum Verschwinden gebracht wird.

Der Temperatureinfluss.

Wie die Untersuchungen Titlestads[1]) zeigen, äussert sich der Einfluss der Temperatur in einer Vergrösserung der Abklingungsgeschwindigkeit des Effektes, wodurch die maximalen Lichtpotentiale mit steigender Temperatur rasch abnehmen. Unsere Theorie wird dieser Tatsache dadurch gerecht, dass sie dem U^{V} als instabilem Stoff in natürlicher Weise bei höherer Temperatur eine grössere Zersetzungsgeschwindigkeit zuschreibt.

Die Fluoreszenz der Uranylsalze.

Es entspricht den heutigen Anschauungen, die Fluoreszenz auf einen Wiedervereinigungsprozess zurückzuführen, dem ein durch Licht bewirkter Dissociationsvorgang vorhergeht. Unter dieser Formel lassen sich sämtliche Fluoreszenztheorien begreifen, denen eine auschauliche Vorstellung des Fluoreszenzvorganges zugrunde gelegt wurde.

Es ist im vorhergehenden das im Licht aus dem Uranylsalz hervorgehende System einfach mit U^{VI}_{Licht} bezeichnet worden. Dieses U^{VI}_{Licht} wäre als jenes Dissociationsprodukt anzusehen und kann in einem speziellen Bilde als vom Uranylion abgespaltenes Elektron und superoxydischer Ionrest angesehen werden. Der Vorgang der Fluoreszenz wäre dann so darzustellen:

$$U^{VI}_{\text{Licht}} \rightarrow U^{VI}_{\text{Dunkel}} + \text{Fluoreszenz}.$$

Wir müssen fordern, dass Vorgänge, wie sie durch die Gleichungen (1) (S. 449), (2), (3), (4) (S. 451) dargestellt sind, abschwächend auf die

[1]) a. a. O.

Fluoreszenz einwirken, denn sie greifen am System U^{VI}_{Licht} an und lassen die in ihm aufgespeicherte Lichtenergie in den chemischen Prozess hineinfliessen. Dies wäre die Wirkung der zugesetzten Stoffe, zu denen man nach Gleichung (1) auch das Uranylion selbst zu rechnen hat. Tatsächlich zeigen ja konzentrierte Lösungen von Uranylsulfat keine oder nur geringe Fluoreszenz. Die Wirkung der Zusätze lässt sich darnach schematisch folgendermassen darstellen:

$$U^{VI}_{Licht} \rightarrow U^{VI}_{Dunkel} + \text{Fluoreszenz}$$

$$+ \text{Zusatz} \rightarrow \text{chem. Folgereaktion (ev. Potentialverschiebung).}$$

Wir haben also zwei Wege, auf denen die eingestrahlte Energie verbraucht wird. Die Verteilung des Energieabflusses ist dabei vollständig bestimmt durch die Natur des Systems. Da wir dem System U^{VI}_{Licht} oxydierende und reduzierende Eigenschaften zugleich beilegen — im speziellen Bild: Elektron und Uransuperoxyd —, so sehen wir, dass wirksame Zusätze, die also die Lichtenergie durch einen chemischen Nebenschluss ableiten sollen, oxydierenden oder reduzierenden Charakter haben müssen. Unter diese Stoffe sind, und zwar speziell als Reduktionsmittel, auch Oxalsäure, Ameisensäure usw. zu rechnen, die ebenfalls eine Schwächung der Fluoreszenz herbeiführen, wobei sie offenbar oxydiert werden.

Um die Nichtfluoreszenz von Uranylchlorid in *HCl*-Lösung zu erklären, haben wir anzunehmen, dass hier der chemische Nebenschluss [Gleichung (1), S. 449] stark in den Vordergrund tritt.

Die Temperaturabhängigkeit der Fluoreszenz ist ebenfalls auf eine Verschiebung in der Verteilung der Energie auf die beiden Wege unseres Schemas zurückzuführen. Auch hier fliesst mit Steigerung der Temperatur mehr von der absorbierten Lichtenergie in chemische Reaktionen hinein. Mit dieser Annahme setzt man sich allerdings in Widerspruch mit der Tatsache, dass photochemische Temperaturkoeffizienten im allgemeinen klein sind und insbesondere ist die Zersetzung der Oxalsäure im Licht durch Uranylsalz ein Vorgang ohne Temperaturabhängigkeit[1]. Es muss daher angenommen werden, dass diese Unabhängigkeit von der Temperatur nur besteht, wenn der grösste Teil des gebildeten U^{VI}_{Licht} in Reaktion tritt, was der Fall sein wird, wenn beispielsweise die Konzentration der Oxalsäure gross ist, während zu fordern ist, dass bei kleinen Konzentrationen der Oxalsäure eine Temperaturabhängigkeit herauskommt, dann also, wenn wir nur geringe Schwächung der Fluoreszenz vorfinden.

---

[1]) Zeitschr. f. Elektrochem. 17, 355 (1911).

Photochemie der Uranylsalze.

Untersuchungen über Zersetzungen organischer Körper im Licht bei Gegenwart von Uransalzen sind zahlreich vorhanden. In den meisten bezüglichen Arbeiten wird den Uransalzen eine photokatalytische Wirkung zugeschrieben. (Vgl. S. 443.)

Einige Gesetzmässigkeiten der Oxalsäurezersetzung durch Uranylsalz im Licht, sind von Bruner und Kozak[1]) aufgefunden worden. Sie fanden Unabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Temperatur und von der Oxalsäurekonzentration, dagegen Abhängigkeit von der Uranylkonzentration, sowie die Existenz eines Schwellenwertes der Lichtstärke. Über die Ordnung dieser Lichtreaktion ist bis jetzt Genaueres nicht bekannt. Die Arbeit von Boll[2]), die sich mit der Frage der Reaktionsordnung befasst, kommt nicht zu eindeutigen Resultaten[3]).

Die durch Uranylsalz im Licht hervorgerufene Oxydation der Oxalsäure usw. haben wir bereits anlässlich der Besprechung des Einflusses von Oxalsäure auf den Becquereleffekt (S. 438) und Fluoreszenz (S. 431), entsprechend den Grundannahmen unserer Theorie, vollkommen analog der Wirkung der übrigen Zusätze aufgefasst, und zwar wären diese organischen Körper speziell als Reduktionsmittel anzusehen. Ihre Beeinflussung der beiden genannten Erscheinungen ist dann dieselbe, wie sie von Uranosalz oder etwa von schwefeliger Säure ausgeht, d. h. Abschwächung des positiven Effekts bei Fortbestehen des negativen Effektes, Abschwächung der Fluoreszenz. Lassen wir unserer Auffassung zufolge die organischen Körper direkt mit dem System $U^{\mathrm{VI}}_{\mathrm{Licht}}$ reagieren und sehen wir in einem speziellen Bild dieses System als bestehend aus superoxydischem Rest und abgetrennten Elektronen an, so werden wir den organischen Körper mit dem superoxydischen Rest reagierend denken. Nach der Bodensteinschen[4]) Theorie photochemischer Reaktionsgeschwindigkeiten beurteilt, haben wir durch unsere vorstehenden Annahmen die Oxalsäurezersetzung den primären Reaktionen zugeteilt, und es wäre daher interessant nachzusehen, ob bei jener Reaktion das Einsteinsche[5]) $h\nu$-Gesetz erfüllt ist. Nach der Bollschen Arbeit scheint dies nicht zuzutreffen.

In dem System Urano—Uranylsalz + Oxalsäure werden wir ausser der Zersetzungsreaktion auch noch die Reaktion (1) (S. 449) und bei

---

[1]) Zeitschr. f. Elektrochem. **17,** 355 (1911).
[2]) Compt. rend. **156,** 1012 (1913).
[3]) Vgl. dazu: Bodenstein, Zeitschr. f. physik. Chemie **85,** 361 (1913).
[4]) Zeitschr. f. physik. Chemie **85,** 361 (1913).
[5]) Ann. d. Phys. (4) **17,** 132 (1905).

Zusatz weiterer Stoffe die Reaktionen (2), (3), (4) (S. 451) nebeneinander bestehend haben. Die absorbierte Lichtenergie wird also in verschiedene chemische Reaktionsbahnen hineinfliessen, und ihre Verteilung auf diese Bahnen wird wesentlich von den Konzentrationsverhältnissen abhängen. Wir behaupten daher direkt, dass es möglich sein wird, die Zersetzungsreaktion zurückzudrängen, beim Zusatz von Stoffen von analoger Einwirkung auf U^{VI}_{Licht}, also z. B. schwefliger Säure oder Uranosalz. Wir werden so zur Forderung von Schwellenwerten für die Lichtstärke geführt, die um so höher liegen müssen, je geringer die Konzentration des organischen Körpers und je grösser die Konzentration des konkurrierenden Zusatzes ist. Natürlich soll es sich dabei nur um praktische Schwellenwerte handeln.

Schluss.

Im vorstehenden ist eine Theorie der Urano—Uranylsulfatphotoketten von sehr bestimmter Fassung entwickelt worden. Dem Verfasser haben namentlich die Resultate der Abschnitte (4), (5) und (6) die Überzeugung aufgedrängt, dass nur eine chemische Theorie den Tatsachen gerecht werden könne. Es war das Nächstliegende, auf Oxydationsstufen des Urans als Ursache der negativen und positiven Potentialverschiebungen zu greifen.

Die vorliegende Theorie will vor allem eine Erklärung für die Beeinflussung des negativen und positiven Effektes durch gewisse Stoffe geben und auf Grund einer analogen Beeinflussung der Fluoreszenz des Uranylsulfats einen Zusammenhang zwischen Becquereleffekt, Fluoreszenz und photochemischer Reaktion aufstellen.

Zusammenfassung.

A. Experimenteller Teil.

1. Urano—Uranylsulfat-Photoketten verhalten sich bei Stromentnahme wie gewöhnliche Elemente.

2. Die Ursache des Becquereleffektes liegt im Uranylsalz.

3. Der Effekt ist die Äusserung eines nachwirkenden Volumeffektes des Lichtes in den Uransalzlösungen.

4. Die Potentialverschiebung im Licht ist abhängig vom chemischen Zustand der Elektrode, d. h. von der Art des Dunkelpotentials.

5. Es gibt keine umkehrbare Verschiebung eines Gleichgewichtes: $U^{VI} + 2A^{n} = U^{IV} + 2A^{n+1}$ im Licht, wohl aber vermögen gewisse Stoffe A bezw. deren Ionen starke Einflüsse auf die Potentialverschiebungen im Licht auszuüben, derart, dass diese schon durch kleine Mengen der betreffenden Stoffe stark zurückgedrängt werden und unter Umständen ihr Vorzeichen wechseln können.

Es gibt also je nach der Zusammensetzung des Systems negative und positive Effekte.

Abschwächend auf den negativen Effekt wirken:

$$J,\ JH,\ V_2(SO_4)_3,\ VOSO_4,\ HCl,\ Fe_2(SO_4)_3,\ FeSO_4.$$

Vorzeichenwechsel tritt ein, d. h. neben dem negativen Effekt erscheint ein positiver durch: J, JH, $VOSO_4$, $FeSO_4$.

Abschwächend auf den positiven Effekt wirken:

SO_2, $U(SO_4)_2$, und Oxalsäure.

Der positive Effekt ist wie der negative auf einen Volumeffekt des Lichtes zurückzuführen.

6. Die unter 5. erwähnten Stoffe A bezw. deren Ionen, die entweder auf den negativen oder positiven Becquereleffekt einen abschwächenden Einfluss ausüben, vermögen auch durchwegs die Fluoreszenz der Uranylsulfatlösungen stark herabzusetzen. Vermindert wird ferner die Fluoreszenz dieser Lösungen durch Temperatursteigerung.

B. Theoretischer Teil.

Es wird eine chemische Theorie des Becquereleffektes an Uransalzen entwickelt, wonach die Potentialverschiebungen dadurch bedingt sind, dass die das Dunkelpotential bestimmende Reaktion im Licht ganz oder teilweise durch andere potentialbestimmende Reaktionen verdrängt wird. Der negative Effekt wird dem Auftreten von fünfwertigem, der positive dem Auftreten von achtwertigem Uran im Lichtfelde zugeschrieben. Beide Oxydationsstufen werden durch Einwirkung von belichtetem Uranylsalz auf dunkles entstehend gedacht. Belichtetes Uranylsalz reagiert analog wie mit dunklem, mit anderen oxydierbaren und reduzierbaren Stoffen bezw. Ionen. Derartige Reaktionen bedingen die beobachteten Schwächungen des negativen oder positiven Becquereleffektes.

Unmittelbare Rückverwandlung von belichtetem Uranylion in dunkles vollzieht sich unter Emission des Fluoreszenzspektrums. Alle chemischen Reaktionen des belichteten Uranylsalzes schwächen notwendiger-

weise die Fluoreszenz. Die durch Uranylsalz bewirkten Oxydationen organischer Säuren, wie Oxalsäure und Ameisensäure usw., werden als Spezialfälle solcher Reaktionen angesehen.

Die vorliegende Arbeit wurde im physikalisch-chemischen Laboratorium der Eidgenössischen Technischen Hochschule Zürich ausgeführt, auf Anregung von Herrn Prof. Dr. E. Baur, dem ich an dieser Stelle für sein stetes Interesse und seine allzeit bereitwillige Unterstützung meinen Dank aussprechen möchte.

Zürich, den 1. Mai 1915.

Einige Anwendungen der elektronischen Auffassung positiver und negativer Valenzen[1]).

VI. Über die Existenz und die Eigenschaften „freier Radikale"[2]).

Von

Harry Shipley Fry.

(Chemical Laboratory, University of Cincinnati.)

(Eingegangen am 11. 5. 15.)

Die bemerkenswertesten Beispiele freier Radikale sind die Triarylmethyle Gombergs[3]), die vielfach als Verbindungen des dreiwertigen Kohlenstoffs aufgefasst werden. Schlencks[4]) Molekulargewichtsbestimmungen haben den Nachweis erbracht, dass manche Triarylmethyle zu einem grossen Teil — Tri-bi-phenylmethyl sogar in der Gesamtmenge — monomolekular sind, und führen somit, wie Gomberg hervorgehoben hat, zu der einzig möglichen Folgerung, dass diese Verbindungen als freie Radikale existieren, d. h., dass sie Verbindungen des dreiwertigen Kohlenstoffes von der allgemeinen Formel $(R)_3 \equiv C$ sind.

Die Anwendung der elektronischen Auffassung positiver und negativer Valenzen auf das Kohlenstoffatom und die Konstitution des Benzols[5]) hat zur Aufstellung vieler elektronischer Formen geführt, von denen gezeigt wurde, dass sie besser geeignet sind, chemische Eigenschaften und Vorgänge zu erklären, als die gebräuchlichen Struktur- und graphi-

[1]) Die vorangegangenen Arbeiten I—V sind in der Zeitschr. f. physik. Chemie erschienen unter folgenden Überschriften: I. Eine Interpretation der Regel von Crum Brown und Gibson, **76**, 385 (1911); II. Dynamische Formeln und das Ultraviolettabsorptionsspektrum des Benzols, **76**, 398 (1911); III. Dynamische Formeln und das Ultraviolettabsorptionsspektrum des Naphtalins, **76**, 591 (1911); IV. Fluoreszenz: Anthracen und Phenantren, **80**, 29 (1912); V. Absorptionsspektra und dynamische Formeln von Chlor-, Brom- und Jodbenzol **82**, 665 (1913).

[2]) Gelesen vor der Cincinnati Section of the Amer. Chem. Soc. 11. März 1915.

[3]) Journ. Amer. Chem. Soc. **36**, 1144 (1914).

[4]) Lieb. Ann. **372**, 1 (1910).

[5]) Journ. Amer. Chem. Soc. **34**, 664 (1912); **36**, 248, 262, 1035 (1914); **37**, 855, 863, 883 (1915).

schen Formeln. Da die Triarylmethyle den Benzolkern enthaltende Derivate des Methyls sind, so möchte die Erklärung mancher Anomalien in ihren Eigenschaften mit Hilfe elektronischer Formeln nicht ohne Interesse sein. Es möge jedoch ein für diese beabsichtigte Erklärung wichtiger Gesichtspunkt vorher dargelegt werden.

In einer neuerlichen Abhandlung[1]) ist durch die Interpretation einer Anzahl von experimentellen Tatsachen weiter bestätigt worden, dass der Wasserstoff nicht nur positiv, sondern auch negativ sich verhalten kann. Vom Standpunkt der elektronischen Auffassung der positiven und negativen Valenzen ist gezeigt worden, dass, sozusagen, vier Modifikationen des Wasserstoffs möglich sind, nämlich: 1. molekularer Wasserstoff $H_2 = H\overset{+\;\;-}{——}H$; 2. positiver oder Ionenwasserstoff $\overset{+}{H}$; 3. atomistischer oder elektrisch neutraler Wasserstoff H; 4. negativer Wasserstoff $\overset{-}{H}$. Ebenso bestehen für Chlor die Modifikationen: $Cl_2 = Cl\overset{+\;\;-}{——}Cl$; $\overset{-}{Cl}$; Cl und $\overset{+}{Cl}$. Es wurde auch gezeigt, dass es entweder atomistischer oder negativer Wasserstoff ist, der durch den Verlust von Elektronen reduzierend wirkt: $\overset{-}{H} \rightarrow H + \ominus$; $H \rightarrow \overset{+}{H} + \ominus$. Andererseits wirkt Chlor positiv oder als Atom oxydierend durch Aufnahme von Elektronen, was dem Verlust äquivalenter positiver Ladungen entspricht: $\overset{+}{Cl} \rightarrow Cl + \oplus$; $Cl \rightarrow \overset{-}{Cl} + \oplus$. Da alle, gewöhnlich als „nascent" bezeichneten Wirkungen reduzierend oder oxydierend sind, so wurde folgende Definition des sogenannten naszierenden Zustandes vorgeschlagen, nämlich als eines unstabilen Zustandes einer Substanz, der unter gewissen Umständen Fähigkeit und Neigung erweckt, Elektronen abzustossen oder aufzunehmen, und dadurch stabiler wird. Verliert die Substanz (Ion, Atom oder Molekül) negative Elektronen, so wirkt sie reduzierend; bindet sie negative Elektronen, so wirkt sie oxydierend.

Von dem in dieser Definition niedergelegten Standpunkt aus soll hier gezeigt werden, dass freien Radikalen, wie den Triarylmethylen, in vieler Beziehung der elektrisch neutrale atomistische Zustand zugesprochen werden kann, und dass ihre Instabilität oder Reaktionsfähigkeit, sowie ihre allgemeinen chemischen Eigenschaften, erklärt werden können durch ihre Fähigkeit, positive oder negative Valenzen durch Abgabe, beziehentlich Aufnahme von negativen Elektronen zu entfalten. In anderen Worten: Die Trimethylaryle können reduzierende oder oxydierende Agentien sein. Es wird weiter gezeigt werden, dass

[1]) **Fry**, Journ. Amer. Chem. Soc. **36**, 262 (1914).

die elektronische Formel des Benzols bei der Erklärung mehrerer umlagernder Reaktionen, die dem Triphenylmethyl eigen sind, eine bedeutende Rolle spielt.

Das erste, was zu berücksichtigen ist, ist die Reaktion, die der Bildung des Triphenylmethyls zugrunde liegt. Gomberg behandelte[1]) Triphenylchlormethan mit Metallen, namentlich Silber, in der vollen Erwartung einer normal verlaufenden Reaktion und der Bildung von Hexaphenyläthan.

$$\begin{matrix}(C_6H_5)_3CCl & & Ag \\ & + & \end{matrix} \rightarrow 2\,AgCl + \begin{matrix}(C_6H_5)_3C \\ | \\ (C_6H_5)_3C\end{matrix}$$
$$\begin{matrix}(C_6H_5)_3CCl & & Ag\end{matrix}$$

Er erhielt einen Kohlenwasserstoff von der erwarteten Zusammensetzung: $C = 93{\cdot}8\,\%$, $H = 6{\cdot}2\,\%$. Die ungewöhnliche Instabilität dieser Substanz, ihre Geneigtheit zu einer ausserordentlichen Mannigfaltigkeit von Reaktionen, und, vor allem, ihr ausgesprochener Charakter einer ungesättigten Verbindung, liessen es nicht zu, sie als Hexaphenyläthan zu betrachten. Die Vermutung ward ausgesprochen, dass in ihr eine Verbindung eines Atoms trivalenten Kohlenstoffs vorläge, d. h. $(C_6H_5)_3C$, Triphenylmethyl, ein freies Radikal. Nun soll gezeigt werden, dass die elektronische Auffassung der Einwirkung von Silber auf Triphenylchlormethan auch die Annahme der Existenz des freien Radikals oder der Verbindung des trivalenten Kohlenstoffs bestätigt.

Triphenylchlormethan hat wahrscheinlich die abgekürzte elektronische Formel[2]) $(C_6H_5)_3C\overset{+}{—}\overset{-}{—}Cl$, da es in wässeriger Lösung leitend ist, also dissociiert wird[3]):

$$(C_6H_5)_3C\overset{+}{—}\overset{-}{—}Cl \rightleftharpoons (C_6H_5)_3\overset{+}{C} + \overset{-}{Cl},$$

und ferner die Hydrolyse der Gleichung entspricht:

$$(C_6H_5)_3\overset{+}{C}.\overset{-}{Cl} + \overset{+}{K}.\overset{-}{OH} \rightarrow (C_6H_5)_3\overset{+}{C}.\overset{-}{OH} + \overset{+}{K}.\overset{-}{Cl}.$$

Metallisches Silber (mit Nullvalenz) muss, um sich mit dem negativen Chlor verbinden zu können, eine positive Valenz entwickeln, d. h., es muss durch Verlust eines Elektrons: $Ag \rightarrow \ominus + \overset{+}{Ag}$, positiv univalent werden. Demnach ist das elektronische Schema für die Wirkung von Silber auf Triphenylmethylchlorid wie folgt:

[1]) Journ. Amer. Chem. Soc. **22**, 751 (1900); Ber. d. d. chem. Ges. **33**, 3150 (1900).

[2]) Vergl. die ebenso anwendbare Chinocarboniumformel, weiter unten in dieser Abhandlung.

[3]) Walden, Zeitschr. f. physik. Chemie **43**, 454 (1903).

$$(C_6H_5)_3\,C\overset{+}{—}\overset{-}{—}Cl \rightleftarrows (C_6H_5)_3\overset{+}{C} + \overset{-}{Cl}$$
$$Ag \rightleftarrows \ominus + \overset{+}{Ag}$$
$$\downarrow \qquad \downarrow$$
$$(C_6H_5)_3C \quad \overset{+}{Ag}\,.\,\overset{-}{Cl}$$

Hierbei ist zu beachten, dass das Methylkohlenstoffatom im Triphenylmethylion tetravalent ist, die freie positive Valenz aber durch die Aufnahme des negativen Elektrons vom Silber verloren hat. Anders ausgedrückt: Das Silber hat das tetravalente Methylkohlenstoffatom zu dem trivalenten Zustand reduziert, wobei Triphenylmethyl entstanden ist.

Die wahrscheinliche Reaktion zwischen zwei neutralen Molekülen des Triphenylmethyls, bei der Hexaphenyläthan gebildet wird, entspricht vollkommen der Reaktion zwischen zwei neutralen Wasserstoffatomen bei der Bildung molekularen Wasserstoffes. Es muss das eine Atom oder freie Radikal ein Elektron abgeben, das von dem anderen Atom, beziehentlich freien Radikal, aufgenommen wird; es erfolgt dann gleichzeitig die Verbindung der beiden entgegengesetzt geladenen Atome oder Radikale, wie im nachstehenden Schema angedeutet:

$$\left.\begin{array}{l} H \rightarrow \ominus + \overset{+}{H} \\ H + \ominus \rightarrow \overset{-}{H} \end{array}\right\} \rightarrow H\overset{+}{—}\overset{-}{—}H = H_2,$$

$$\left.\begin{array}{l} (C_6H_5)_3C \rightarrow \ominus + (C_6H_5)_3\overset{+}{C} \\ (C_6H_5)_3C + \ominus \rightarrow (C_6H_5)_3\overset{-}{C} \end{array}\right\} \rightarrow (C_6H_5)_3C\overset{+}{—}\overset{-}{—}C(C_6H_5)_3\,.$$

Folgende Eigenschaften des Triphenylmethyls sollen hier besprochen werden: 1. Oxydation; 2. Addition von Jod; 3. Addition von Wasserstoff; 4. Reaktion mit Stickstoffdioxyd (oder -tetroxyd); 5. Addition von Xylol; 6. Addition von Säuren; 7. Wirkung von Licht; 8. elektrische Leitfähigkeit von Triphenylmethyl in flüssigem Schwefeldioxyd auf Grundlage der analogen Leitfähigkeit von Natrium in flüssigem Ammoniak.

Gomberg hat öfters darauf aufmerksam gemacht, dass das Triphenylmethyl sich in manchen Fällen wie ein basisches Element verhält. Das tritt besonders in seiner Reaktion mit Sauerstoff und mit Jod hervor. Vom elektronischen Standpunkt lässt sich dies durch die Annahme erklären, dass der trivalente Kohlenstoff bestrebt ist, tetravalent zu werden, d. h. eine positive Valenz durch den Verlust von einem Elektron zu entwickeln, genau so wie metallisches Silber oder Natrium eine positive Valenz bilden:

$$Na \rightarrow \overset{+}{Na} + \ominus,$$

$$(C_6H_5)_3C \rightarrow (C_6H_5)_3\overset{+}{C} + \ominus.$$

Die auffallende Ähnlichkeit zwischen Triphenylmethyl und Natrium erscheint in seinen Rektionen 1. mit Sauerstoff und 2. mit Jod.

1. Oxydation.

Wird eine konzentrierte (10%) Lösung von Triphenylmethyl in Benzol der Luft ausgesetzt, so entsteht ein farbloses, ziemlich stabiles Peroxyd: $\{(C_6H_5)_3C\}_2O_2$. Natrium gibt mit Sauerstoff bei Temperaturen unter 180° eine Mischung von Oxyd und Peroxyd. Mit der Erhöhung der Temperatur nimmt das Peroxyd zu, bei 300° ist es das Hauptprodukt. Nun besitzt metallisches Natrium weder positive noch negative Valenzen, aber im Oxyd und Peroxyd ist es wahrscheinlich positiv univalent, da diese Oxyde bei der Hydrolyse Natriumhydroxyd, $NaO.OH$, geben. Danach kann das ganze elektronische Schema für die Bildung des Natriumperoxyds wie nachstehend dargestellt werden:

$$2\,Na + O_2 \rightarrow Na_2O_2$$

$$O_2 \downarrow \quad O\overset{+}{\underset{-}{=}}\overset{-}{\underset{+}{=}}O$$

$$2\,\overset{+}{Na} + \left(2\ominus + O\overset{+}{—}\overset{-}{—}O \;\; \begin{matrix}|- & +|\end{matrix}\right) \rightarrow \begin{matrix} O\overset{+}{—}\overset{-}{—}O \\ |- \quad -| \\ |+ \quad +| \\ Na \quad\; Na \end{matrix}$$

Der in Parenthese eingeschlossene Teil des Schemas umfasst die Reduktion einer positiven Sauerstoffvalenz zu einer negativen durch das vom Natrium abgegebene Elektron. Die so positiv gewordenen Natriumatome verbinden sich mit dem divalenten negativen Sauerstoff.

Vollständig analog ist der entsprechende Vorgang beim Triphenylmethyl:

$$2\,(C_6H_5)_3C + O_2 \rightarrow \begin{matrix}(C_6H_5)_3C—O \\ | \\ (C_6H_5)_3C—O\end{matrix}$$

$$O_2 \downarrow \quad O\overset{+}{\underset{-}{=}}\overset{-}{\underset{+}{=}}O$$

$$2\,(C_6H_5)_3\overset{+}{C} + \left(2\ominus + \begin{matrix}\overset{+}{—}O \\ |- \\ |+ \\ \overset{-}{—}O\end{matrix}\right) \rightarrow \begin{matrix}(C_6H_5)_3C\overset{+}{—}\overset{-}{—}O \\ |- \\ |+ \\ (C_6H_5)_3C\overset{+}{—}\overset{-}{—}O\end{matrix}$$

2. Addition von Jod.

Die Verbindung von Natrium sowohl als auch von Triphenylmethyl mit Jod ist ebenfalls eine Oxydationsreduktionsreaktion. Gomberg[1]) hat gezeigt, dass man Triphenylmethyl mit einer normalen Jodlösung titrieren kann, wobei sich das Jodid bildet. Das Jodatom ist in dieser Verbindung negativ, denn es wird bei der Hydrolyse durch negatives Hydroxyl vertreten. Ebenso ist das Jodatom im Natriumjodid negativ, denn es spaltet sich in wässeriger Lösung in $\overset{+}{Na}$ und $\overset{-}{J}$. Das elektronische Schema für die Verbindung von Natrium und von Triphenylmethyl mit Jod, d. h. ihre Oxydation durch das Jod stellt sich also, wie folgt, dar:

$$2\,Na + J_2 \rightarrow 2\,NaJ$$
$$J \overset{+}{\underset{}{-}} \overset{-}{} J$$
$$2\,\overset{+}{Na} + (2 \ominus + \overset{+}{J} + \overset{-}{J}) \rightarrow 2\,Na \overset{+\;-}{\text{——}} J.$$

In der Parenthese erscheint die Reduktion von $\overset{+}{J}$ zu $\overset{-}{J}$ durch die Elektronen von Natrium, $2 \ominus + \overset{+}{J} + \overset{-}{J}$. In nachstehendem Schema erscheint die gleiche Wirkung der Elektronen vom Triphenylmethyl auf das Jod:

$$2\,(C_6H_5)_3C + J_2 \rightarrow 2\,(C_6H_5)_3CJ$$
$$J \overset{+\;-}{\text{——}} J$$
$$2\,(C_6H_5)_3\overset{+}{C} + (2 \ominus + \overset{+}{J} + \overset{-}{J}) \rightarrow 2\,(C_6H_5)_3C \overset{+\;-}{\text{——}} J.$$

3. Addition von Wasserstoff.

In den im vorhergehenden betrachteten Reaktionen fungiert das Methylkohlenstoffatom des Triphenylmethyls als ein reduzierendes Agens durch Abgabe eines Elektrons und wird durch Entfaltung einer positiven Valenz tetravalent. Verbindet sich Triphenylmethyl andererseits mit Wasserstoff, so wird das Methylkohlenstoffatom tetravalent durch den Erwerb eines Elektrons und folglich Bildung einer negativen Valenz. Das Triphenylmethyl kann in dieser Hinsicht mit gewissen Nichtmetallen verglichen werden.

In früheren Abhandlungen wurde gesagt, dass nur negativer Wasserstoff, $\overset{-}{H}$, oder neutraler Wasserstoff, H, reduzierend wirken: $\overset{-}{H} \rightarrow H + \ominus$; $H \rightarrow \overset{+}{H} + \ominus$. Positiver Wasserstoff wirkt nicht reduzierend, weil er

[1]) Journ. Amer. Chem. Soc. **24**, 597 (1902). Ber. d. d. chem. Ges. **35**, 1822 (1902).

durch den weiteren Verlust eines Elektrons divalent werden, in einen unbekannten Zustand übergehen würde: $\overset{+}{H} \rightarrow \overset{++}{H} + \ominus$. Infolgedessen ist die Reaktion zwischen Triphenylmethyl und neutralem Wasserstoff im Atomzustand der Reaktion zwischen Chlor- und Wasserstoffatomen vollständig analog.

$$\begin{array}{l} H \quad + \quad Cl \leftarrow HCl \\ \downarrow \\ \overset{+}{H} + \ominus + Cl \rightarrow H^{+}\!-\!{}^{-}Cl. \end{array}$$

Atomischer Wasserstoff reduziert atomisches Chlor zu negativem, oder umgekehrt, atomisches Chlor oxydiert atomischen Wasserstoff zu positivem Wasserstoff. In dem nachfolgenden Schema ist die Reduktion des trivalenten Methylkohlenstoffatoms durch Erwerbung einer Valenz zum tetravalenten im Triphenylmethan dargestellt:

$$\begin{array}{l} H \quad + \quad (C_6H_5)_3C \rightarrow HC(C_6H_5)_3 \\ \downarrow \\ \overset{+}{H} + \ominus + (C_6H_5)_3C \rightarrow H^{+}\!-\!{}^{-}C.(C_6H_5)_3. \end{array}$$

4. Reaktion mit Stickstoffdioxyd (oder -tetroxyd).

Schlenck und Mair[1]) fanden, dass Stickstoffdioxyd mit Triphenylmethyl zwei Produkte nebeneinander gibt, wie folgende Gleichung zeigt:

$$2\,(C_6H_5)_3C + 2\,NO_2 (\text{oder } N_2O_4) \rightarrow \underset{\text{Triphenylnitromethan.}}{(C_6H_5)_3C.NO_2} + \underset{\text{Triphenylmethylnitrit.}}{(C_6H_5)_3C.ONO}.$$

Bei der elektronischen Deutung dieser interessanten Reaktion muss die erstere Verbindung als ein Derivat der Salpetersäure, $HO^{-}\!-\!{}^{+}NO_2$, betrachtet werden, die letztere als ein Derivat der salpetrigen Säure[2]), $H^{+}\!-\!{}^{-}NO_2$ oder $H^{+}\!-\!{}^{-}O^{-}\!-\!{}^{+}NO$. Den Schlüssel zu dieser Deutung hat man in der Tatsache, dass das Stickstofftetroxyd durch Wasser zu Salpetersäure und salpetriger Säure hydrolisiert wird. Das nachfolgende Schema trägt der tautomeren Formel N_2O_4 Rechnung, der die tautomeren Formen der salpetrigen Säure entsprechen:

$$\begin{array}{lcl} N_2O_4 = O \overset{-\;++}{\underset{-\;\;+}{=}} \overset{\overset{O}{\|}}{N} {}^{++}\!-\!{}^{-} \overset{\overset{O}{\|}}{N} \overset{+\;-}{\underset{+\;-}{=}} O & \rightleftarrows & O^{-}\!-\!{}^{+}\overset{\overset{O}{\|}}{N}{}^{+}\!-\!{}^{-}O^{-}\!-\!{}^{+}N \overset{+\;-}{\underset{+\;-}{=}} O \\ H_2O = H^{+}\!-\!{}^{-}O^{-}\!-\!{}^{+}H & & H^{+}\!-\!{}^{-}O^{-}\!-\!{}^{+}H \\ \quad\quad\downarrow & & \quad\quad\downarrow \\ HO^{-}\!-\!{}^{+}NO + H^{+}\!-\!{}^{-}NO_2 & & HO^{-}\!-\!{}^{+}NO_2 + H^{+}\!-\!{}^{-}O^{-}\!-\!{}^{+}NO \end{array}$$

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **44**, 1170 (1911).

[2]) Fry, Journ. Amer. Chem. Soc. **37**, 86 (1915). In bezug auf die elektronischen

Alle fünf Stickstoffvalenzen in der Salpetersäure sind positiv, in der salpetrigen Säure sind jedoch vier positiv und eine negativ. Daher ist der Stickstoff in dem tautomeren $H-O-N\overset{-}{\underset{}{-}}\overset{-}{-}O$ trivalent, da eine positive und eine negative Valenz polarisiert sind. Es ist zu beachten, dass das eine Nitroradikal positiv wirkt, während das andere, entweder NO_2 oder ONO, negativ ist. Verliert also ein Molekül Triphenylmethyl ein Elektron und fungiert positiv, so bindet ein zweites Molekül dieses Elektron und wird negativ. Folglich gibt die Verbindung von negativem Triphenylmethyl mit dem positiven Nitroradikal Triphenylnitromethan, während durch Vereinigung von positivem Triphenylmethyl mit dem negativen Nitroradikal Triphenylmethylnitrit entsteht. Diese Verschiedenheiten lassen sich so andeuten:

$$2(C_6H_5)_3C \rightarrow (C_6H_5)_3\overset{-}{C} + (C_6H_5)_3\overset{+}{C}$$

$$N_2O_4 = 2\,NO_2 \rightarrow \overset{+}{NO_2} \qquad \overset{-}{NO_2} \text{ oder } \overset{-}{ONO}$$

$$(C_6H_5)_3C\overset{-}{-}\overset{+}{-}NO_2 \qquad (C_6H_5)_3C\overset{+}{-}\overset{-}{-}NO_2 \text{ oder } (C_6H_5)_3C\overset{+}{-}\overset{-}{-}ONO.$$

Es ist ferner auch zu beachten, dass die Dissociation des Stickstofftetroxyds je nach den Bedingungen in Ionen oder Molekülen erfolgt. In wässeriger Lösung dissociiert es wahrscheinlich in Ionen: $N_2O_4 = (NO_2)\overset{+}{-}\overset{-}{-}(NO_2) \rightleftarrows \overset{+}{NO_2} + \overset{-}{NO_2}$, da die Hydrolyse Salpetersäure und salpetrige Säure gibt, wie oben angedeutet[1]). Wird aber das Tetroxyd auf 140° erhitzt, so entspricht seine Dichte der Dioxydformel. Wäre es nicht möglich, dass NO_2, in dem der Stickstoff tetravalent ist, als freies Radikal existiert, genau so, wie das $(C_6H_5)_3C$, in dem der Kohlenstoff trivalent ist? Oder, ist die Dissociation von associiertem Triphenylmethyl (Hexaphenylmethan) nicht genau parallel der Dissociation von associiertem Stickstoffoxyd (Stickstofftetroxyd)?

$$(C_6H_5)_3C.\,C(C_6H_5)_3 = (C_6H_5)_3C\overset{+}{-}\overset{-}{-}C(C_6H_5)_3 \rightleftarrows (C_6H_5)_3C + (C_6H_5)_3C$$

$$N_2O_4 = (NO_2)\overset{+}{-}\overset{-}{-}(NO_2) \rightleftarrows NO_2 + NO_2$$

In einer jeden dieser, nicht unter Ionenbildung, erfolgenden Dissociationen wird das positive Radikal neutral oder zu einem freien Radikal

Formeln für die tautomeren Formen der salpetrigen, schwefligen und Ameisen-Säure.

[1]) Vergl. in dieser Hinsicht die elektronische Formel und die Deutung der Eigenschaften des Nitrosylchlorids. Journ. Amer. Chem. Soc. 50, 427 (1913).

durch Aufnahme eines Elektrons von dem negativen Radikal reduziert, wobei das letztere ebenfalls neutral, d. h. ein freies Radikal wird.

Diese Anschauungen mögen wie folgt zusammengefasst werden. Bei Ionenbildung: $A \overset{+}{-}\!\overset{-}{-} B \rightleftarrows \overset{+}{A} + \overset{-}{B}$ behalten die Atome oder Radikale ihre beziehentlichen Ladungen. Bei molekularer Dissociation: $\overset{+}{A} + \overset{-}{B} \rightleftarrows A + B$ werden die Atome oder Radikale elektrisch neutral, indem Elektronen von dem negativen Radikal zu dem positiven übergehen. So entstehen freie Radikale, und ihre Aktivität ist ein Faktor ihrer Tendenz, Ionen abzustossen oder aufzunehmen. Bei elektronischem Tautomerismus[1]: $A \overset{+}{-}\!\overset{-}{-} B \rightleftarrows A + B \rightleftarrows A \overset{-}{-}\!\overset{+}{-} B$ wird die Polarität der Konstituenten durch eine weitere Übertragung von Elektronen umgekehrt, und die intermediären, elektrisch neutralen Atome oder Moleküle sind wesentlich freie Radikale. Diese Auffassung gibt der Definition des freien Radikals vermehrten Nachdruck, nach der es ein elektrisch neutrales Atom oder Molekül ist, das fähig ist, unter bestimmten Bedingungen, die den Verlust oder die Aufnahme von Elektronen veranlassen, positive oder negative Valenzen zu entfalten.

In den folgenden Ausführungen über 5. die Addition von Xylol; 6. die Wirkung von Säuren; 7. die Wirkung des Lichtes hat die elektronische Formel des Benzols[2]) besondere Bedeutung.

5. Addition von Xylol.

Wieland und Müller[3]) haben gefunden, dass bei Erhitzen eines Gemenges von Triphenylmethyl mit Xylol Dimethyltetraphenylmethan entsteht.

$$2\,(C_6H_5)_3C + C_6H_4(CH_3)_2 = (C_6H_5)_3C\,.\,C_6H_3\,.\,(CH_3)_2 + (C_6H_5)_3CH.$$

Sie nehmen an, dass die Reaktion in zwei Stadien verläuft. Zuerst verbindet sich ein Molekül Xylol mit zwei Molekülen Triphenylmethyl; dann wird ein Molekül Triphenylmethyl mit einem Wasserstoffatom aus dem Benzolkern eliminiert, nach folgendem, mit zentrischen Formeln aufgestelltem Schema.

---

[1]) Fry, Zeitschr. f. physik. Chemie **76**, 390 (1911).

[2]) Frey, Zeitschr. f. physik. Chemie **76**, 385 (1911); Journ. Amer. Chem. Soc. **36**, 248 (1914); **36**, 1035 (1914); **37**, 855 (1915); **37**, 863 (1915); **37**, 883 (1915).

[3]) Lieb. Ann. **401**, 238 (1913).

CH_3

H — — H

H — — H $+ 2 (C_6H_5)_3C \rightarrow$

CH_3

CH_3

H — — $C(C_6H_5)_3$, H

H — — $C(C_6H_5)_3$, H $\rightarrow$

CH_3

CH_3

H — — $C(C_6H_5)_3$

H — — H $+ (C_6H_5)_3CH$.

CH_3

Jede Einzelheit in diesem Schema steht vollkommen im Einklang mit der elektronischen Benzolformel und mit dem früher dargestellten Mechanismus der die zentrischen Valenzen des Benzolkerns berührenden Substitution[1]). Es ist gezeigt worden, dass die Wasserstoffatome oder Substituenten in 2, 4 und 6-Stellung in der Regel positiv sind, wenn die Wasserstoffatome oder Substituenten in 1, 3 und 5-Stellung negativ sind, und umgekehrt. Ferner wurde gezeigt, dass die Polarität einer zentrischen Valenz eines gegebenen Kohlenstoffatoms des Benzolkerns das entgegengesetzte Zeichen hat als die Polarität des mit diesem Kohlenstoffatom verbundenen Wasserstoffatoms oder Substituenten.

Im vorhergehenden ist die Neigung des Triphenylmethyls, entweder positive oder negative Valenz anzunehmen, erörtert worden. Danach hängt die Addition von zwei Molekülen Triphenylmethyl an zwei zentrischen Valenzen des Kerns davon ab, dass das eine Molekül desselben positiv und das andere negativ fungiert. Die elektronische Darstellung der gegenseitigen Wirkung von Triphenylmethyl und Xylol ist in folgendem Schema gegeben:

[1]) Fry, Journ. Amer. Chem. Soc. 37, 875 (1915).

$$+ \left[2\,(C_6H_5)_3C = (C_6H_5)_3\overset{+}{C} + (C_6H_5)_3\overset{-}{C} \right] \rightarrow$$

$$+ (C_6H_5)_3C \overset{-}{} \overset{+}{} H$$

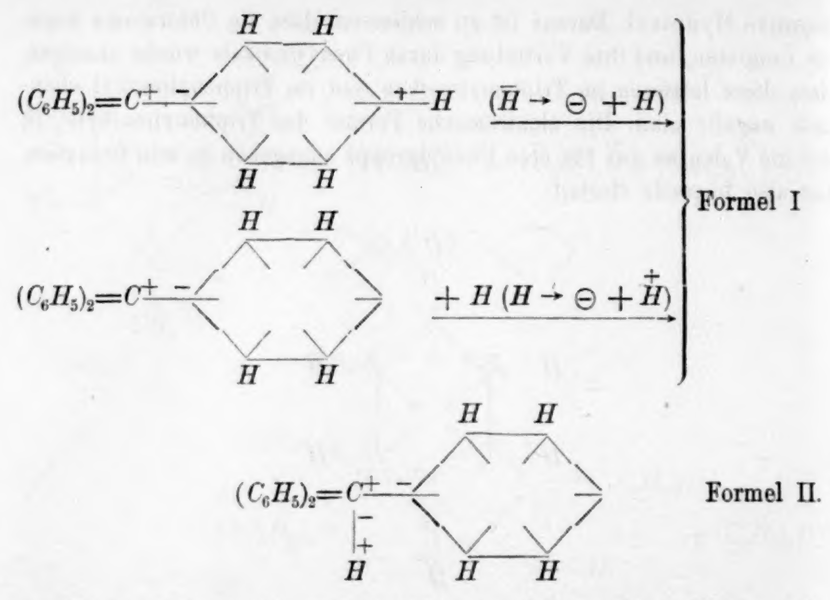
Aus obigem ist ersichtlich, dass die gegenseitige Einwirkung von Triphenylmethyl und Xylol aufeinander nicht im eigentlichen Sinne als Addition, sondern eher als Substitution zu bezeichnen ist, die nicht bloss dem in früheren Abhandlungen dargelegten Mechanismus der Substitution entspricht und diesen bestätigt, sondern auch die Fähigkeit des Triphenylmethyls, sowohl als positives wie auch als negatives Ion zu fungieren, erweist.

In die Betrachtung der 6. Säure- und 7. Lichtwirkung auf Triphenylmethyl sind die elektronischen Formeln des Benzolkerns einbezogen. Das Phenylradikal wird gewöhnlich als negativen Charakters angesehen, sind aber zwei Phenylradikale direkt miteinander verbunden, wie im Biphenyl, so ist nach der elektronischen Auffassung der Valenzen das eine Phenyl als negativ und das andere als positiv zu betrachten: $(C_6H_5)\overset{+}{}\overset{-}{}(C_6H_5)$. Nun wird Triphenylmethan gewöhnlich entweder aus Benzolchlorid oder aus Chloroform gewonnen, wobei Chlor gegen Phenyl ausgetauscht wird. Die Hydrolyse dieser beiden Halogenverbindungen[1] mittels Kaliumhydroxyds bewirkt den Austausch des Chlors gegen das

[1] Fry, Journ. Amer. Chem. Sec. **36**, 1043 (1914).

negative Hydroxyl. Daraus ist zu schliessen, dass die Chloratome negativ fungieren, und ihre Vertretung durch Phenylradikale würde anzeigen, dass diese letzteren im Triphenylmethan und im Triphenylmethyl ebenfalls negativ sind. Die elektronische Formel des Triphenylmethyls, in der die Valenzen nur für eine Phenylgruppe angegeben zu sein brauchen, hat also folgende Gestalt:

Es ist zu beachten, dass die Wasserstoffatome in der Ortho- und Parastellung negativ sind. Die Neigung negativen Wasserstoffs, ein Elektron abzugeben und neutral zu werden: $\bar{H} \rightarrow \ominus + H$, und wiederum die Neigung neutralen Wasserstoffs, durch Verlust eines Elektrons positiv zu werden: $H \rightarrow \ominus + \overset{+}{H}$, ist schon bei früheren Gelegenheiten besprochen worden, und es darf darum hier einfach vorausgesetzt werden, dass die negativen Wasserstoffatome im Benzolkern in obigem Sinne weniger stabil sind als die positiven Wasserstoffatome. Betrachten wir nun das negative Parawasserstoffatom in der obigen Triphenylmethylformel. Was wird geschehen, wenn es ein Elektron verliert und neutral wird? Die positive Valenz des Parakohlenstoffatoms wird durch dieses negative Elektron von dem Parawasserstoffatom vernichtet (neutralisiert oder polarisiert) werden. Mit anderen Worten: das Parakohlenstoffatom wird zum trivalenten Zustand reduziert werden und das neutral gewordene Wasserstoffatom wird frei oder dissociiert werden. Seine weitere Neigung jedoch, abermals ein Elektron abzugeben und dadurch positiv zu werden, würde natürlich zur Folge haben, dass es sich unmittelbar an das ungesättigte trivalente Methylkohlenstoffatom anlagert, welches durch die Aufnahme des von dem neutralen Wasserstoffatom abgegebenen Elektrons eine negative Valenz entfalten und damit das positiv gewordene Wasserstoffatom an sich fesseln würde. Diese Wechsel (intramolekulare Umlagerungen) werden durch nachstehendes Schema erläutert:



Dieses Schema, das auf der Neigung des negativen Wasserstoffs, positiv zu fungieren, beruht[1]), zeigt und erklärt den Mechanismus der Wanderung des Parawasserstoffatoms zu dem Methylkohlenstoffatom, sowie auch die Art, wie das Parakohlenstoffatom in der Triphenylmethylformel I in der tautomeren Modifikation nach der Formel II trivalent geworden ist. In anderen Worten: Das Methylkohlenstoffatom im Tautomeren I ist trivalent, das Parakohlenstoffatom in Formel II ist trivalent. Die Existenz des Tautomeren, Formel II, erbietet sich von selbst zum Ausgangspunkt und Grundzug für die nachfolgenden Ausführungen über 6., die Einwirkung von Säuren auf Triphenylmethyl.

6. Wirkung von Säuren.

Betreffs der Wirkung von Säuren auf Triphenylmethyl sagt Gomberg, dass „Chlorwasserstoffsäure und, ohne Zweifel, auch andere Säuren einen besonderen katalytischen Einfluss auf das Triphenylmethyl ausüben. Der ungesättigte instabile Kohlenwasserstoff wandelt sich in Gegenwart kleiner Säuremengen in einen isomeren stabilen Kohlenwasserstoff um. Dieser letztere wurde zuerst von Ullman und Borsum direkt aus

[1]) Dieses Schema, das auf die Neigung negativen Wasserstoffs, positiv zu fungieren, sich stützt, lässt sich auf mannigfache Umlagerungsreaktionen anwenden und kann daher als eine weitere Bestätigung für die Gegenwart negativer Wasserstoffatome im Benzolkern betrachtet werden.

Triphenylchlormethan und später vom Verfasser aus Triphenylmethyl auf oben erwähnte Weise erhalten. Er wurde anfänglich für das wahre stabile Hexaphenyläthan angesehen, aber Tschitschibabin zeigte zuletzt, dass er *p*-Benzylhydryltetraphenylmethan sei:

$$2\,(C_6H_5)_3C \rightarrow (C_6H_5)_2CH-\langle\quad\rangle-C(C_6H_5)_3.\text{“}$$

Diese Reaktion ist durch die Existenz des Tautomeren II (siehe vorhergehendes Schema) leicht verständlich. Das Parakohlenstoffatom des einen Phenylradikals befindet sich im trivalenten Zustand. Die Anlagerung dieses Kohlenstoffatoms des Tautomeren II an das trivalente Methylkohlenstoffatom des Tautomeren I muss sich vollziehen, weil das *p*-Kohlenstoffatom ursprünglich eine positive Valenz besass und darum geneigt ist, ein Elektron zu verlieren und dadurch abermals eine positive Valenz zu entfalten. Dieses Elektron wird nun andrerseits von dem instabilen trivalenten Methylkohlenstoffatom des Tautomeren I aufgenommen, und die Verbindung der so resultierenden entgegengesetzt geladenen Tautomeren gibt dann *p*-Benzylhydryltetraphenylmethan, nach folgendem Schema:

$$\left.\begin{array}{l} (C_6H_5)_2{=}\underset{H}{C}\overset{+\;-}{-}\langle\quad\rangle C \rightarrow \ominus + (C_6H_5)_2{=}\underset{H}{C}\overset{+\;-}{-}\langle\quad\rangle\overset{+}{C} \\ (C_6H_5)_3C + \ominus \qquad\qquad \rightarrow \qquad (C_6H_5)\overline{C} \end{array}\right\} \rightarrow$$

$$(C_6H_5)_2{=}\underset{H}{C}\overset{+\;-}{-}\langle\quad\rangle C\overset{+\;-}{-}C(C_6H_5)_3.$$

7. Lichtwirkung.

Gomberg sagt hierüber: „Lösungen von Triphenylmethyl in Benzol sind stark lichtempfindlich, besonders gegen direktes Sonnenlicht. Wie bei den meisten photochemischen Prozessen dieser Art besteht auch hier die Reaktion in einer Autooxydation und -Reduktion.“ Nach Schmidlin findet folgende Reaktion statt:

$$3\,(C_6H_5)_3C \rightarrow 2\,(C_6H_5)_3CH + \begin{array}{l} C_6H_4 \\ | \\ C_6H_4 \end{array}\!\!\rangle C-C_6H_5.$$

Schmidlin[1]) hat unter Anwendung dimolekularer Formeln folgendes Schema für die Reaktion aufgestellt:

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **45**, 1345 (1912).

H H C—C H H C_6H_5 C_6H_5 $+ 4\,(C_6H_5)_3C \rightarrow$

C—C C_6H_5 C_6H_5 $+ 4\,(C_6H_5)_3CH,$

und sagt: „das leicht dissociierbare Hexaphenyläthan wird durch das Triphenylmethyl zum schwer dissociierbaren, energiearmen Di-biphenylendiphenyläthan reduziert."

Zur Erklärung dieser Reaktion steht uns nun die elektronische Formel des Triphenylmethyls bequem zu Gebote. Es muss in erster Linie beachtet werden, dass nicht allein die Wasserstoffatome in Parastellung zur Methylkohlenstoffbindung, sondern auch die Orthowasserstoffatome negativ sind. Auf der andern Seite ist das Methylwasserstoffatom des Triphenylmethans, eines der Reaktionsprodukte, positiv. Darum bedingt die durch das Licht bewirkte Autooxydation den Übertritt negativer Wasserstoffatome von der Orthostellung zu dem ungesättigten Methylkohlenstoffatom des Triphenylmethans. Dabei werden wiederum die relativ instabilen negativen o-Wasserstoffatome neutral werden: $\overline{H} \rightarrow H + \ominus$, und das negative Elektron wird die positive Valenz des o-Kohlenstoffatoms vernichten und dieses trivalent machen. Das neutrale oder freie Wasserstoffatom wird durch den Verlust eines Elektrons positiv: $H \rightarrow \overset{+}{H} + \ominus$, und dadurch wird das ungesättigte Methylkohlenstoffatom des Triphenylmethyls negativ. Die Verbindung des negativen Triphenylmethyls mit dem positiven Wasserstoff gibt dann Triphenylmethan, und die Vereinigung der ortho-trivalenten Kohlenstoffatome, infolge des Überganges eines Elektrons von dem einen zum anderen, vollendet die Bildung des Biphenylendiphenyläthans.

Unter Anwendung der kürzeren monomolekularen Formeln lässt sich die elektronische Darstellung des Vorgangs in die folgenden beiden Schemen I und II zusammenfassen. Das erstere zeigt den Effekt der Umwandlung der orthonegativen Wasserstoffatome zu freien oder

neutralen und die Verbindung der resultierenden orthotrivalenten Kohlenstoffatome, was als eine intramolekulare Oxydation und Reduktion zu betrachten ist. Das zweite zeigt die reduzierende Wirkung neutralen Wasserstoffs auf das Triphenylmethyl und die dadurch erfolgende Bildung von Triphenylmethan:

$$\begin{array}{c} C_6H_4 \\ \overset{+}{\underset{-}{|}} \\ H \\ H \\ \overset{-}{\underset{+}{|}} \\ C_6H_4 \end{array} \!\!\begin{array}{l} \diagdown^{-} \\ \;\;\diagdown^{+} \\ \;\;\;\; C\,.\,C_6H_5 \\ \;\;\diagup_{+} \\ \diagup_{-} \end{array} \rightarrow 2H + \left|\begin{array}{c} C_6H_4 \\ \\ \\ C_6H_4 \end{array}\right. \!\!\begin{array}{l} \diagdown^{-} \\ \;\;\diagdown^{+} \\ \;\;\;\; C\,.\,C_6H_5 \\ \;\;\diagup_{+} \\ \diagup_{-} \end{array} \rightarrow \begin{array}{c} C_6H_4 \\ \overset{+}{|} \\ | \\ \underset{-}{|} \\ C_6H_4 \end{array} \!\!\begin{array}{l} \diagdown^{-} \\ \;\;\diagdown^{+} \\ \;\;\;\; C\,.\,C_6H_5 \\ \;\;\diagup_{+} \\ \diagup_{-} \end{array} \Bigg\} \quad (I)$$

$$\left.\begin{array}{l} 2H \quad\;\; \rightarrow 2\ominus + 2\overset{+}{H} \\ 2(C_6H_5)_3C + 2\ominus \rightarrow 2(C_6H_5)_3\overline{C} \end{array}\right\} \rightarrow 2\,(C_6H_5)_3C\overset{-\;+}{—}H. \quad (II)$$

Die Wirkung des Lichtes ist also in diesem besonderen Falle mit dem Wechsel: von $\overline{H} \rightarrow \overset{+}{H} + 2\ominus$ verknüpft. In Verbindung damit möge daran erinnert werden, dass in einer früheren Abhandlung[1]) gezeigt worden ist, dass die durch Licht vermittelte Substitution in der Seitenkette verknüpft ist mit der Umwandlung positiven Halogens in negatives: $\overset{+}{Cl} \rightarrow \overline{Cl} + 2\ominus$. Diese Prozesse beruhen also in analoger Weise auf Autooxydation und -Reduktion[2]).

8. Elektrische Leitfähigkeit.

Nach Gomberg verhalten sich die Triarylmethylhaloide wie wahre Salze, insofern als sie molekulare Leitfähigkeit besitzen, die mit der Verdünnung wächst. Er sagt[3]): „Es ist also unzweifelhaft nachgewiesen, dass hier „Carbonium“-Salze, im wahren Sinne des Wortes, vorliegen. Wir schliessen, dass die basischen Eigenschaften, die die Salzbildung bedingen, in dem zentralen (Methyl-)Kohlenstoffatom liegen“. Diese Schlussfolgerung wird von mancher Seite noch anerkannt, aber Gomberg hat sie später aufgegeben, unter Begründungen, die die Chinolhypothese begünstigen. Dementsprechend sagt er: „Da die Farbe und

---

[1]) Fry, Journ. Amer. Chem. Soc. **36**, 1035 (1914).

[2]) Vgl. Fry, Die Wirkung ultravioletten Lichts auf Milchsäure usw. Journ. Amer. Chem. Soc. **36**, 1045, Fussnote 2 (1914).

[3]) Gomberg, loc. cit.

die salzartigen Eigenschaften dieser Substanzen gleichzeitig auftreten, ist die Annahme berechtigt, dass diese beiden Erscheinungen von ein und derselben Ursache bedingt werden, nämlich der Tautomerisation in den chinoiden Zustand. Infolgedessen wurden diese Salze als Chinocarboniumsalze bezeichnet, entsprechend der Chinocarboniumbasis:

$$(C_6H_5)_3C.OH \qquad (C_6H_5)_2=C=\langle\ \rangle\!<^{H}_{OH}.$$

Karbinol, Pseudobase Chinocarboniumbase.

Aus naheliegenden Gründen wird nun angenommen, dass die Basizität in dem Chinonkern, in dem C^*, und nicht in dem zentralen Kohlenstoffatom liegt, wie zuerst vorausgesetzt."

Von diesen beiden Gesichtspunkten aus kann das Triphenylmethylchlorid (oder dessen anderen Haloide) elektronisch als Carbonium oder Carboniumsalz nach den Formeln:

$$(C_6H_5)_3\overset{+}{C}\!-\!\!\overset{-}{}X \qquad (C_6H_5)_2=C=\langle\ \rangle\!<^{H}_{\overset{+}{}-X}$$

aufgefasst werden. Da Hydrolyse mit Kaliumhydroxyd Kaliumhaloid und die Base ergibt, so folgt, dass das Triphenylion — einer jeden der beiden Formeln — positiv ist, und das veranlasst uns, auf „die unerwartete Entdeckung einzugehen, dass das Triphenylmethyl für sich selbst sich, in Schwefeldioxyd gelöst, wie ein Elektrolyt verhält"[1]), bezüglich derer Gomberg die Frage aufwirft: „Wie ist diese merkwürdige Erscheinung, dass ein Kohlenwasserstoff sich wie ein Elektrolyt verhält, zu erklären. Verschiedene Erklärungen sind versucht worden, aber keine hat sich als ganz befriedigend erwiesen".

Nun ist in Teil 1 und 2 dieser Abhandlung gezeigt worden, dass das Triphenylmethyl sich bei verschiedenen Reaktionen ähnlich wie metallisches Natrium verhält, und darauf die elektronische Darlegung gegründet worden; nämlich $Na \rightarrow \overset{+}{Na} + \ominus$ und $(C_6H_5)_3C \rightarrow (\overset{+}{C_6}H_5)_3C + \ominus$. Wäre es da nicht möglich, dass die elektrischen Leitfähigkeiten von Natrium in flüssigem Ammoniak und Triphenylmethyl in flüssigem Schwefeldioxyd vollkommen analoge und auf gleiche Weise zu interpretierende Erscheinungen seien[2])?

---

[1]) Walden, Zeitschr. f. physik. Chemie **43**, 443 (1903). — Gomberg und Cone, Ber. d. d. Chem. Ges. **37**, 2043 (1904).

[2]) Walden, Zeitschr. f. physik. Chemie **43**, 385 (1903), hat sehr beachtenswerte Meinungen über diese Leitfähigkeit geäussert, aber die Analogie mit Natrium in flüssigem Ammoniak nicht herbeigezogen.

Wir wollen zuerst die Leitfähigkeit des Natriums in flüssigem Ammoniak besprechen. Cady[1]) und nach ihm Franklin und Kraus[2]) fanden, dass eine Lösung von Natrium in flüssigem Ammoniak ein guter Leiter ist, aber sie beobachteten keine Abscheidung irgendwelcher elektrolytischen Produkte an den Elektroden, noch irgend ein Anzeichen von Polarisation. Da Leitfähigkeit die Existenz von positiven und negativen Ionen voraussetzt, so wäre die einfachste Erklärung einer Ionenbildung die Voraussetzung der Änderung: $Na \rightarrow \overset{+}{Na} + \ominus$, womit das positive Ion gegeben wäre.

Aber wie hat man sich das negative Ion zu denken? Welches ist seine Funktion? Das Stickstoffatom im Ammoniak ist trivalent, wird aber als ungesättigt betrachtet, da es potentiell eine freie positive und eine freie negative Valenz bei seinen Verbindungen mit $\overset{+}{H}.\overline{OH}$ und Wasserstoffhaliden $(\overset{+}{H}.\overline{X})$ offenbart:

$$NH_3 = H_3N\begin{matrix}\diagup^{-}\\ \diagdown_{+}\end{matrix} + H\overset{+\;\;-}{\text{—}}X \rightarrow H_3N\begin{matrix}\overset{+}{\diagup} H\\ \overset{-}{\text{—}}\,\overset{}{+}\\ \diagdown^{-} X\end{matrix}.$$

Es darf daher angenommen werden, dass das negative Elektron (vom Natrium) die potentielle positive Valenz des Stickstoffatoms im Ammoniak neutralisiert oder polarisiert und dabei eine negative Valenz entwickelt:

$$Na \rightarrow \overset{+}{Na} + \ominus;$$
$$NH_3\ (= H_3N\mp) + \ominus \rightarrow \overline{NH_3}.$$

Das heisst also: Das Ammoniakmolekül ist in ein negatives Ammoniakion umgewandelt worden. Positive Natriumionen und negative Ammoniakionen erklären leicht die Leitfähigkeit. Die Natriumionen werden an der Kathode abgeschieden $(\overset{+}{Na} + \ominus \rightarrow Na)$, aber das frei gewordene Natriummetall löst sich sofort wieder im flüssigen Ammoniak auf und wird wieder ionisiert. Die negativen Ammoniakionen werden gleichzeitig an der Anode abgeschieden, unter unmittelbarer Regeneration von molekularem Ammoniak $(\overline{NH_3} + \ominus \rightarrow NH_3)$. Hiermit ist nicht nur 1. die Leitfähigkeit, sondern auch 2. die Abwesenheit elektrolytischer Produkte und 3. das Ausbleiben der Polarisation erklärt.

Weitere Tatsachen, die diese Erklärung stützen, mögen nun be-

[1]) Journ. Phys. Chem. **1**, 711 (1897).

[2]) Amer. Chem. Journ. **23**, 306 (1900).

trachtet werden. Eine Schwierigkeit, der man bei den Messungen der Leitfähigkeit der Lösungen von Natrium in flüssigem Ammoniak begegnet, entspringt aus dem starken Rückgang der Natriumkonzentration. Durch die Wechselwirkung von Solut und Lösungsmittel aufeinander entstehen Natriumamid und Wasserstoff:

$$2\,Na + 2\,NH_3 \rightarrow 2\,NaNH_2 + H_2.$$

Was ist der Mechanismus dieser Reaktion? Die Existenz der Ionen $\overset{+}{Na}$ und $\overset{+}{NH_3}$ geben eine folgerichtige Erklärung. Es besteht immer die Möglichkeit, dass in einer gegebenen Lösung einige, den Ionen entsprechende, nicht dissociierte Moleküle vorhanden sind. In unserem Falle würden die Ionen $\overset{+}{Na}$ und $\overline{NH_3}$ das Molekül Natriumammonium geben, nach der vollständigen Formel:

$$\begin{array}{c} H \\ |{+} \\ |{-} \\ Na\overset{+}{—}\overset{-}{—}N\overset{-}{—}\overset{+}{—}H. \\ |{-} \\ |{+} \\ H \end{array}$$

Eine solche Verbindung erscheint auf den ersten Blick ungewöhnlich, da das Stickstoffatom in ihr tetravalent ist. Indessen ist der Kohlenstoff im $(C_6H_5)_3C_3$ trivalent und der Stickstoff im NO_2 tetravalent, wie gezeigt, und diese Verbindungen können als freie Radikale betrachtet werden. Die Reaktionsfähigkeit derselben haben wir mit der abnormen Valenz des Kohlenstoff- und Stickstoffatoms und der Tendenz der letzteren, durch Abgabe oder Annahme eines Elektrons die normale Valenz wieder zu erlangen, erklärt. In demselben Sinne darf man daher auch die obige Natrium-Ammoniumverbindung als freies Radikal auffassen, als eine instabile Verbindung des tetravalenten Stickstoffs[1]).

[1]) Die in dieser Abhandlung gegebene Definition des **freien Radikals** umfasst auch die interessanten und wichtigen von Mc Coy und Moore [Journ. Amer. Chem. Soc. **33**, 273 (1911)] hergestellten organischen Amalgame. Bei der Elektrolyse einer kalten Lösung von Tetramethylammoniumchlorid mit Quecksilberkathode entsteht das Tetramethylammoniumamalgam. Bei dieser Reaktion verliert das Tetramethylammoniumion, dessen Stickstoffatom pentavalent ist, seine positive Ladung oder Valenz und der Stickstoff wird tetravalent:

$$(CH_3)_4\overset{+}{N} + \ominus \rightarrow (CH_3)_4N,$$

das im Quecksilber gelöst bleibt.

Das Tetramethylammonium ist ein freies Radikal, $(CH_3)_4N$, in demselben Sinne, wie NO_2 und $NaNH_3$ freie Radikale sind. Ein jedes derselben ist eine Ver-

Grössere Stabilität würde eintreten, wenn das Stickstoffatom durch Abgabe eines Elektrons trivalent und eins der $\overset{+}{H}$ dieses Elektron aufnehmen würde. Es würde dieses Wasserstoffatom dann neutral, d. h., frei oder dissociiert, werden und Natriumamid würde gebildet werden. Die Verbindung freigewordener Wasserstoffatome miteinander ergibt molekularen Wasserstoff. Das vollständige elektronische Schema für die Bildung von Natrium- und Ammoniakionen, molekularem Natriumammonium, Natriumamid und Wasserstoff ist, wie nachstehend:

$$\left.\begin{array}{l} Na \rightarrow \ominus + \overset{+}{Na} \\ NH_3 + \ominus \rightarrow \overline{NH_3} \end{array}\right\} \rightarrow Na \overset{+\,-}{—} \overset{-}{N} \begin{array}{l} \overset{+}{\diagup} H \\ \overset{-\,+}{—} H \\ \overset{+}{\diagdown} H \end{array} \rightarrow$$

$$Na \overset{+\,-}{—} \underset{-}{N} \begin{array}{l} \overset{+}{\diagup} H \\ \overset{+}{\diagdown} H \end{array} + H.(2H = H_2 = H \overset{+\,-}{—} H).$$

Für die Existenz der aus den Ionen $\overset{+}{Na}$ und $\overline{NH_3}$ entstehenden Natriumammoniumverbindung oder des freien Radikals hat Joannis[1]) weitere Belege beigebracht. Er zeigte, dass sich in Lösungen von Na-

bindung des tetravalenten Stickstoffs. Die Instabilität oder Reaktivität des Tetramethylammoniums ist von der Tendenz seines Stickstoffatoms bedingt, durch Abgabe eines Elektrons eine positive Ladung zu entfalten. Daraus erklärt sich seine heftige Reaktion mit Wasser, bei der Tetramethylammoniumhydroxyd und Wasserstoff gebildet werden.

$$(CH_3)_4N \rightarrow (CH_3)_4\overset{+}{N} + \ominus$$
$$HOH \rightarrow \overline{OH} \quad \overset{+}{H}$$
$$\downarrow \qquad \downarrow$$
$$(CH_3)_4\overset{+}{N}.\overline{OH} \quad H(2H = H_2 = H \overset{+\,-}{—} H).$$

Mc Coy und Moore geben an, dass das Trimethylammoniumradikal aus Kupfer- und Zinksalzlösungen die Metalle ausfällt:

$$2\,(CH_3)_4N \rightarrow 2\,(CH_3)_4\overset{+}{N} + 2\,\ominus,$$
$$\overset{++}{Cu} + 2\,\ominus \rightarrow Cu.$$

Diese Reaktionen zeigen schlagend die zwischen den freien Radikalen und den Metallen bestehende Analogie. Das beiderseitige Verhalten ist in vielen Fällen identisch.

[1]) Compt. rend. **115**, 820 (1898).

trium in flüssigem Ammoniak zwei Moleküle Natrium mit zwei Molekülen Ammoniak zu $Na_2N_2H_6$ vereinigen. Das ist durch die Existenz des freien Radikals $Na.NH_3$, mit dem tetravalenten Stickstoff leicht erklärlich. Die Tendenz zweier derartiger freier Radikale, sich zu associieren, muss zu der Bildung von $Na_2N_2H_6$ nach folgendem Schema führen:

$$\left.\begin{array}{l} Na\overset{+}{—}\overset{-}{}NH_3 \rightarrow \ominus + Na\overset{+}{—}\overset{-}{}\overset{+}{NH_3} \\ Na\overset{+}{—}\overset{-}{}NH_3 + \ominus \rightarrow Na\overset{+}{—}\overset{-}{}\overline{NH_3} \end{array}\right\} \rightarrow \begin{array}{c} Na\overset{+}{—}\overset{-}{}NH_3 \\ +| \\ -| \\ Na\overset{+}{—}\overset{-}{}NH_3 \end{array} = Na_2N_2H_6 .$$

Der obige Vorgang ist der Vereinigung der beiden freien Radikale, Stickstoffdioxyd zu Stickstofftetroxyd:

$$\left.\begin{array}{l} NO_2 \rightarrow \ominus + \overset{+}{NO_2} \\ NO_2 + \ominus \rightarrow \overline{NO_2} \end{array}\right\} \rightarrow \begin{array}{c} NO_2 \\ +| \\ -| \\ NO_2 \end{array} = N_2O_4$$

oder der beiden freien Radikale Triphenylmethyl zu Hexaphenyläthan, genau parallel. Wie schon früher dargelegt.

Wir haben gezeigt, dass die Leitfähigkeit einer Lösung von Natrium in flüssigem Ammoniak mit der Existenz der Ionen $\overset{+}{N}$ und $\overline{NH_3}$ erklärt werden kann und dass die Verbindung dieser Ionen zu dem freien Radikal $Na.NH_3$ führt. Die Instabilität dieses Radikals erklärt dann weiter die Bildung von $NaNH_2$ und von $Na_2N_2H_6$. Das tetravalente Stickstoffatom im $Na.NH_3$ wird trivalent im $NaNH_2$ und pentavalent im $Na_2N_2H_6$. Wir wollen nun zur Betrachtung der Leitfähigkeit des Triphenylmethyls in flüssigem Schwefeldioxyd übergehen.

Das Triphenylmethylmolekül verwandelt sich durch Verlust eines Elektrons (entweder vom Methylkohlenstoffatom oder von dem *p*-Kohlenstoffatom des Chinonringes, der Chinocarboniumbase) in ein positives Ion. Das Elektron führt ein Molekül Schwefeldioxyd in ein negatives Ion über. Letzteres ist möglich, weil das Schwefeldioxyd gleich dem Ammoniak potentiell eine freie positive und eine freie negative Valenz besitzt. Verbindung mit Wasser liefert eine tautomere Form der schwefligen Säure:

$$SO_2 = O_2S\begin{array}{l} +/ \\ _ \\ \diagdown \end{array} + \overset{+}{H}.\overline{OH} \rightarrow O_2S\begin{array}{l} +/ \overset{-}{}OH \\ _ \\ \diagdown + H \end{array}$$ [1]

[1]) Weitere tautomere Formen sind von Fry besprochen: Journ. Amer Chem. Soc. **37**, 855 (1915).

Das negative Elektron vom Triphenylmethyl polarisiert die potentielle Valenz des Schwefelatoms im Schwefeldioxyd und entwickelt hierdurch eine freie negative Valenz. Kurz gesagt: Das Triphenylmethylmolekül wird zum positiven Ion, und das Schwefeldioxydmolekül wird zum negativen Ion nach folgendem Schema für die Reaktionen (1) und (2):

$$(C_6H_5)_3C \rightarrow \ominus + (C_6H_5)_3\overset{+}{C}; \tag{1}$$

$$O_2S\mp + \ominus \rightarrow \overline{SO_2}. \tag{2}$$

Die Existenz dieser Ionen erklärt die Leitfähigkeit des Triphenylmethyls in flüssigem Schwefeldioxyd. Die Produkte der Elektrolyse sind Triphenylmethyl an der Kathode durch Umkehrung der Reaktion (1) und Schwefeldioxyd an der Anode durch Umkehrung von Reaktion (2) oder durch den äquivalenten Wechsel: $\overline{SO_2} + \oplus \rightarrow SO_2$. Dieses Schema ist prinzipiell identisch mit dem früher dargelegten betreffs der Ionisation von Natrium und Ammoniak.

Zusammenfassung.

Die Darlegung einer Anzahl charakteristischer Eigenschaften freier Radikale, besonders des Triphenylmethyls nach der elektronischen Auffassung von positiven und negativen Valenzen hat zu folgenden Schlüssen geführt:

1. Freie Radikale sind in vielfacher Hinsicht mit elektrisch neutralen Atomen vergleichbar.

2. Die Instabilität oder Reaktivität und allgemeinen chemischen Eigenschaften der freien Radikale hängen von deren Entfaltung positiver oder negativer Valenzen infolge von Verlust oder Aufnahme negativer Elektronen ab. In anderen Worten: Freie Radikale können oxydierend oder reduzierend wirken.

3. Die Fähigkeit und Neigung, Elektronen abzustossen oder aufzunehmen, sind Eigenschaften bestimmter Atome in den freien Radikalen. Dementsprechend sind die Valenzen dieser Atome sowohl nach Zahl als auch hinsichtlich der Polarität variabel.

4. Nicht nur Triphenylmethyl nebst anderen Triarylmethylen, sondern auch Stickstoffdioxyd, Natriumammonium, Tetramethylammonium und andere Verbindungen, sowie auch gewisse Elemente sind als freie Radikale zu betrachten.

5. Manche, besonders beim Triphenylmethyl vorkommende, durch Säuren oder Licht verursachte Umlagerungen sind mittels der elektronischen Benzolformel leicht zu erklären.

6. Es sind Tatsachen beigebracht worden zur Stütze der Auffassung, dass zwischen der elektrischen Leitfähigkeit des Triphenylmethyls in flüssigem Schwefeldioxyd und derjenigen von Natrium in flüssigem Ammoniak enge Analogien bestehen. Im ersteren Falle sind die Ionen wahrscheinlich $(C_6H_5)_3\overset{+}{C}$ und $\overline{SO_2}$, im letzteren $\overset{+}{Na}$ und $\overline{NH_3}$. Das Zustandekommen dieser Ionen wird durch die Bildung des freien Radikals, Natriumammonium, $NaNH_3$, in der Lösung bewirkt. Die elektronische Formel desselben gewährt eine Erklärung und eine Darstellung des Mechanismus für die Bildung von Natriumamid und von der Verbindung $Na_2N_2H_6$.

7. Es ist endlich zu hoffen, dass die Definition und Auffassung des „freien Radikals", wie sie hier an der Hand zahlreicher Reaktionen entwickelt, angewandt und gestützt worden ist, sich als frei von jenen vagen Ideen erweisen wird, die in der Geschichte der Chemie mit dem Gebrauch des Ausdrucks: „freies Radikal" verbunden gewesen sind.

Über Leitfähigkeit und Viskosität einiger Rubidium- und Ammoniumsalze in ternären Mischungen von Glycerin, Aceton und Wasser bei 15, 25 und 35°.

Von

P. B. Davis, W. S. Putnam und Harry C. Jones.

(Mit an H. C. Jones von der Carnegie Institution of Washington gewährten Unterstützung ausgeführt. Vgl. Carnegie Inst. of Wash. Publ. Nr. 210.)

(Mit 7 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 6. 2. 15.)

Einleitung.

Die ziemlich umfangreichen Untersuchungen über Leitfähigkeit und Viskosität auf dem Gebiete gemischter Lösungsmittel von Jones und seinen Mitarbeitern sind in zwei, von der Carnegie Institution of Washington veröffentlichten, sorgfältig ausgearbeiteten Monographien zusammengestellt und besprochen worden.

Bei weitem die grössere Hälfte dieser früheren Arbeiten hat sich sowohl mit den reinen Lösungsmitteln allein als auch mit binären Mischungen derselben befasst. Nun sind auch Bestimmungen der Leitfähigkeits- und Viskositätskoeffizienten einer grossen Anzahl anorganischer und organischer Verbindungen in Wasser, Aceton, Glycerin und Alkoholen allein, als auch in binären Mischungen dieser Lösungsmittel miteinander und mit Wasser vollständig durchgeführt worden. Sehr selten, wenn überhaupt, ist aber unternommen worden, das Verhalten solcher Verbindungen in ternären Mischungen obiger Flüssigkeiten systematisch zu untersuchen. Wir haben uns nun dieser Aufgabe unterzogen, und die vorliegende Arbeit kann daher als erstes Glied einer Reihe gleicher Untersuchungen betrachtet werden.

Bevor wir auf den Gegenstand eingehen, sei einleitend eine kurze Übersicht über die von anderen Forschern auf dem Gebiete der gemischten Lösungsmittel erbrachten Resultate gegeben. Da wir jedoch die vorliegende, wie auch unsere früheren Untersuchungen auf Glycerin, Aceton und Wasser begrenzt haben, wollen wir uns in der folgenden

Übersicht ebenfalls auf diese drei wichtigen Lösungsmittel beschränken, besonders auch deshalb, weil die Arbeiten über alkoholhaltige Mischungen bereits in einer früheren Veröffentlichung berücksichtigt worden sind.

Die erste wichtige Arbeit über acetonhaltige gemischte Lösungsmittel stammt von Jones und Veazey[1]). Vor ihnen haben Bingham und andere[2]) in unserem Laboratorium vorläufige Leitfähigkeits- und Fluiditätsbestimmungen in diesen Lösungsmitteln gleichzeitig mit ihren Arbeiten über Alkohole gemacht. So hat Bingham die charakteristischen Minima in den Leitfähigkeitskurven gewisser Salze in Aceton-Wassermischungen festgestellt und ihre unzweifelhafte Beziehung zu einer entsprechenden Erscheinung in den Fluiditätskurven nachgewiesen. Nachher hat Mc Master[3]) gefunden, dass diese Minima bei niederer Temperatur viel ausgesprochener sind, und Binghams Beobachtungen betr. der Beziehungen zwischen den Leitfähigkeits- und Fluiditätsminimen in diesen Kurven bestätigt. Ausserdem hat Mc Master eine Erklärung gewisser Maxima in den Kurven der Aceton-Alkoholmischungen zu geben versucht.

Ist die Arbeit von Veazey auch schon in einer früheren Veröffentlichung besprochen worden, so steht sie doch wegen der in ihr enthaltenen, früher gewonnenen Daten in enger Beziehung zur gegenwärtigen Untersuchung. Ausser der Bestätigung der oben erwähnten Ergebnisse Binghams, Mc Masters und anderer bringt Veazey den Nachweis einer ausgeprägten Steigerung der Viskosität bei Vermengung von Aceton und Alkoholen mit Wasser. Er führt dies auf eine gegenseitige Verminderung der Assoziation der betreffenden Lösungsmittel bei ihrer Vereinigung zurück, wodurch die Zahl der Partikeln in der Mischung vermehrt und infolgedessen der Viskositätskoeffizient höher wird als in einem jeden der Lösungsmittel allein. Veazey war auch der erste, der eine befriedigende Erklärung der in manchen wässerigen Lösungen von einer Anzahl früherer Forscher beobachteten Erscheinung einer negativen Viskosität gab und dieselbe auch auf gemischte Lösungen ausdehnte. Seine Erklärung dieser Erscheinung ist zu gut bekannt, als dass mehr gesagt zu werden brauchte, als dass sie auf dem Verhältnis des Molekularvolumens des gelösten Körpers zu demjenigen des Lösungsmittels beruht. Negative Viskosität tritt nur ein, wenn das erstere viel grösser ist als das letztere. Diese Beziehung wird überdies zum Ausdruck gebracht durch die Lage der Anionen der Viskositäts-

---

[1]) Amer. Chemie Journ. **37**, 405 (1907).

[2]) Amer. Chemie Journ. **32**, 409 (1904).

[3]) Amer. Chemie Journ. **36**, 325 (1906).

vermindernden Stoffe auf den Maximalpunkten der Atomvolumkurve von L. Meyer.

Jones und Schmidt[1]) bearbeiteten das Glycerin als Lösungsmittel und führten Bestimmungen sowohl in dem reinen, als auch gemischten Lösungsmitteln aus. Sie fanden das Glycerin für Viskositäts- als auch für Leitfähigkeitsuntersuchungen gut geeignet, insofern als es neben seinem eigenen hohen Viskositätskoeffizienten auch gutes Dissociationsvermögen besitzt und Bestimmungen von Viskosität und Leitfähigkeit bei höheren Temperaturen gestattet, als irgendein anderes der bis jetzt angewandten Lösungsmittel.

Guy und Jones[2]) erweiterten bedeutend die von Schmidt begonnenen Untersuchungen und zeigten in einer grossen Anzahl von Messungen, dass die molekularen Leitungsfähigkeiten in Glycerin sehr klein sind, aber eine regelmässige Zunahme bei Verdünnung und Temperatursteigerung aufwiesen. Es wurde ferner auch festgestellt, dass Salze mit der grössten Hydratierungsfähigkeit in Wasser in Glycerin den höchsten Temperaturkoeffizienten der Leitfähigkeit besitzen. An gemischten Lösungsmitteln beobachteten Guy und Jones, dass die Leitfähigkeiten nicht dem Gesetz der Mittelwerte folgen, sondern stets kleiner sind, und dass die ternären Elektrolyten die Viskosität der Lösungsmittel mehr erhöhen als die binären. Isolierte Fälle negativer Viskosität waren sowohl in Glycerin als auch in gewissen Mischungen von Glycerin und Wasser beobachtet worden und veranlassten Davis und Jones, dieser Erscheinung weiter nachzugehen.

Davis und Jones[3]) führten in Hinsicht auf die negative Viskosität eine sorgfältige Untersuchung von Rubidium- und Ammoniumsalzen in Glycerin und in Glycerin-Wassergemischen aus. Sie fanden eine phänomenale Erniedrigung der Viskosität des Glycerins durch Rubidium, während Ammoniumsalze sich in ihrer Wirkung auf ein Lösungsmittel, wie Glycerin, mehr dem Rubidium als dem Kalium näherten. In manchen Leitfähigkeitskurven der untersuchten konzentrierteren Lösungen fanden sie Minima; die Leitfähigkeit variierte direkt mit der Fluidität. Die prozentuale Zunahme der Fluidität zeigte eine rasche Verminderung bei steigender Temperatur und bei Verdünnung, und die Kurven für Fluidität und Leitfähigkeit in Glycerin-Wassermischungen zeigten eine ausgesprochene Ähnlichkeit. Es wurde kein Anzeichen positiver Viskosität in Lösungen von Rubidiumsalzen in

[1]) Amer. Chemie Journ. 42, 37 (1909).
[2]) Amer. Chemie Journ. 46, 131 (1910).
[3]) Zeitschr. f. physik. Chemie 81, 68 (1912).

Glycerin gefunden; in Fällen gemischter Lösungsmittel, nur bei verhältnismässig hohen Temperaturen.

Die Untersuchung über das Verhalten der Rubidiumsalze in gemischten Lösungsmitteln wurde von Davis, Hughes und Jones[1]) auf Aceton-Wassergemische ausgedehnt. Für alle Rubidiumsalze wurde bei einem hohen Gehalt des Lösungsmittels an Aceton ein bedeutendes Anwachsen der Viskosität festgestellt, eine Erscheinung, die dieser Elektrolyt in keinem der früher untersuchten Lösungsmittel hervorgerufen hatte. Die Fluiditätskurve der Lösungen dieser Salze in den verschiedenen Mischungen schnitt die Kurve der Lösungsmittel bei einem Punkte nahe an 50 % Aceton. Wo immer negative Viskositätskoeffizienten beobachtet wurden, waren sie kleiner als die entsprechenden Werte in Glycerin-Wassermischungen. Die Vergleichung des Temperaturkoeffizienten der Fluidität und der Leitfähigkeit zeigte sie sehr ähnlich und von der für ein nicht solvatiertes Salz in einer Mischung von associierten Lösungsmitteln zu erwartenden Grössenordnung. Es wurden ferner auch Minima in den Leitfähigkeitskurven dieser Salze gefunden und festgestellt, dass diese einem höhern Gehalt an Aceton in dem Lösungsmittel entsprechen als die ähnlichen Minima in den Fluiditätskurven.

Die wichtigen, in diesem Laboratorium an Lösungen in binären Lösungsmittelgemengen von den genannten Forschern gemachten Beobachtungen zeigen, dass es wünschenswert ist, einige Aufklärung über das Verhalten gewisser Salze in ternären Mischungen der drei wichtigen Lösungsmittel: Glycerin, Aceton und Wasser, zu schaffen. Die vorliegende Untersuchung befasst sich daher mit dem Verhalten von Rubidium- und Ammoniumsalzen, die in vielen reinen Lösungsmitteln und in deren binären Mischungen in hohem Grade negative Viskosität zeigen, in einer neuen Reihe von Lösungsmitteln, die Glycerin, Aceton und Wasser in wechselnden Verhältnissen enthalten.

Experimenteller Teil.

Apparat.

Thermostat. — Wie in früheren Jahren, so war auch jetzt unser Bestreben stets darauf gerichtet, diesen fundamentalen Bestandteil der Apparatur zur höchstmöglichen Vollkommenheit zu bringen. In dieser Absicht wurde eine neue Konstruktion erdacht, die sowohl für Leitfähigkeits- und Viskositätsmessungen als auch für Bestimmungen von Reaktionsgeschwindigkeiten geeignet ist (Fig. 1, *A*). Drei solcher Bäder

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **85**, 513 (1913).

wurden neu aufgestellt und zur vollen Leistungsfähigkeit gebracht. Sie fassen ungefähr 50 Liter und sind ganz aus Kupfer hergestellt. Die gewünschte Temperatur wird durch Gas erzeugt, womit das ausserhalb des Gefässes angeordnete starke Eisenrohr (Fig. 1, *H*) geheizt wird. Ein Propeller lässt das Wasser durch dieses Rohr ständig zirkulieren. Auf diese Weise kommt nur ein kleiner Teil des im Thermostaten enthaltenen Wassers in unmittelbare Berührung mit der heissen Fläche und wird sofort mit der Hauptmasse gemischt, wodurch eine sehr gleichmässige Verteilung der Wärme gesichert wird.

Der von Davis und Hughes beschriebene, verbesserte Quecksilberregulator (Fig. 1, *C*) wirkt auf die, die Mikrobrenner regulierenden Relais ein. Ein neuer Toluolregulator für einen weiten Temperaturbereich ist ebenfalls konstruiert worden (Fig. 1, *B*). Mit diesem Apparate kann die Temperatur für jede beliebige lange Zeit binnen 0·01° konstant erhalten und bei einiger Aufmerksamkeit selbst eine Regulierung bis zu 0·005° erreicht werden. (Vgl. Fig. 1.)

Die früher als Kraftquelle für die Rührer benutzten Heissluftmaschinen wurden durch einen Elektromotor ersetzt, der freier von Erschütterungen ist und Tag und Nacht eine konstante Temperatur aufrecht zu erhalten erlaubt. Riemen und Friktionskuppelung wurden zur Übertragung der Kraft eines 1—12 H. P.-Gleichstrommotors zu allen fünf Thermostaten benutzt.

Leitfähigkeitsapparat. — Der in dieser Untersuchung gebrauchte Apparat ist derselbe, wie er bei der letzten Arbeit über Aceton-Wassermischungen angewandt wurde. Die Methoden für Gewinnung doppelter Ablesungen, die Schaltung und ähnliche Details waren dieselben wie früher. Die Zellen waren die hier für solche Zwecke allgemein gebrauchten und sind an anderer Stelle ausführlich beschrieben. Alle Instrumente waren sorgfältig kalibriert und wurden in regelmässigen Zwischenräumen mit Normalinstrumenten verglichen.

Viskositätsapparat. — Hierzu diente der hier erprobte und gewöhnlich gebrauchte Apparat. Auf die Kalibrierung aller Instrumente und auf deren Schutz vor Erschütterungen und Stössen wurde sorgfältig geachtet.

Volumetrische Apparate. — Alle Gefässe wurden durch wiederholtes Auswägen auf aliquote Teile des wahren Liters bei 20° geeicht. Lösungsmittel und Lösungen wurden innerhalb 0·1° auf diese Temperatur gebracht, bevor sie bis zur Marke verdünnt wurden.

Alle Pipetten für die Entnahme einer bestimmten Menge eines jeden Komponenten waren bei 20° eingestellt. Als Auslaufkapazität

wurde für jedes Instrument das Mittel aus einer Anzahl von Wägungen genommen.

Das in diesen ternären Mischungen verwendete Glycerin war

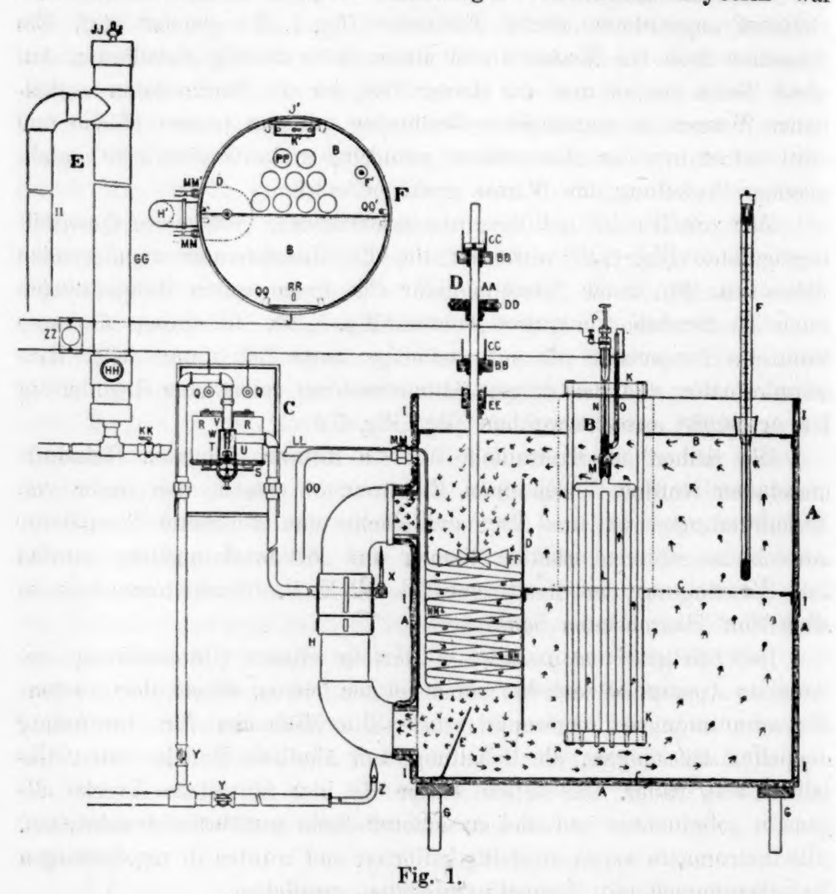


Fig. 1.

Thermostat für Untersuchungen von Leitfähigkeit und Viskosität.

A. Sechzig-Literbad aus ca. 800 g Kupfer.

(A) Asbestisolierung; (B) Messingblechdeckel; (C) Drahtgeflecht; (D) halbrundes Diaphragma; (E) Ablenkungsblech für das in das Heizrohr eintretende Wasser; (F) Thermometer; (G) Dreifuss; (H) eisernes verzinktes Heizrohr, an 1¹/₂″ messingne Stutzen angesetzt; (I) Messingreifen zur Befestigung der Isolierung; (J) Andeutung der Fenster.

B. Thermostat.

(K) Halter; (L) Toluolreservoirröhren von ³/₄ mm Wandstärke; (M) Ausdehnungskammer, zum Teil mit Quecksilber gefüllt; (N) Kapillare 1¹/₄ mm; (O) Seitenrohr mit eingeschmolzenem Platinkontakt: (P) Kontaktnadel mit Platinspitze.

C. Regulator für die Gaszuführung.

„Stahlblockkonstruktion", nach E. E. Reid, Amer. Chem. Journ. 41, 151 (1909).

(R) Magnetspulen; (S) Armierung; (T) stählerne Ventilkammer; (U) Kolben mit Gummischeibe und Quecksilberverschluss, gegen die Mündung des Gaszuführungsrohres arbeitend; (V) und mit der Armierung (S) verbunden; (W) Nadelventil für die Regulierung der Flamme des (X) Mikrobrenners mit Nadelventil; (Y) Gashähne für das Relais und die rohe Heizung (Z); (ZZ) Hochspannungslampe parallel zur Regulatorfunkenstrecke.

D. Rührer.

(AA) Schaft; (BB) ⊔förmiger Arm; (CC) Ölbecher und Tragring; (DD) Seilscheibe mit Ölfang; (EE) Ölfang; (FF) sechsflügliger Propeller.

E. Kühlvorrichtung.

(GG) Standrohr; (HH) Zufluss; (II) Überlauf (JJ) Probierhahn im Deckel; (KK) Regulierventil für die Schlange; (LL) Einlauf zur Schlange; (MM) auswechselbare Verbindungen zur Einschaltung von Eis oder heissem Wasser für niedere oder hohe Temperaturen; (NN) Kühlschlange; (OO) Ablaufrohr.

F. Grundriss des Deckels.

(B), (D), (F), (H), (J) und (K) wie unter A., (MM) wie unter E.; (PP) bedeckte Apparatur für Leitfähigkeitszellen; (QQ) Hakenhalter für den Deckel; (RR) Griff zum Abheben eines Deckelteils.

Kahlbaums 1·26 mit einem mittleren spezifischen Gewicht von 1·257 bei 25° und einer spezifischen Leitfähigkeit von $0{\cdot}6 \, . \, 10^{-7}$ bei derselben Temperatur.

Das Aceton wurde eine Woche lang über Calciumchlorid getrocknet und dann unmittelbar vor der Bereitung der Mischungen mehrmals umdestilliert. Es hatte ein mittleres spezifisches Gewicht von 0.787 bei 25° und eine spezifische Leitfähigkeit von $4 \, . \, 10^{-7}$ bei derselben Temperatur. Das Leitfähigkeitswasser wurde nach der Methode von Jones, Mc. Kay und Schmidt dargestellt und hatte eine mittlere spezifische Leitfähigkeit von $1{\cdot}5 \, . \, 10^{-6}$ bei 25°.

Die Mischungen wurden so hergestellt, dass ein oder zwei Teile eines jeden der genannten Bestandteile mit verschiedenen Anteilen der beiden anderen versetzt wurden. Sieben solcher Kombinationen erwiesen sich als möglich und wurden unmittelbar vor dem Gebrauch in Mengen von je einem Liter bereitet.

Die speziellen Daten für ein jedes dieser Lösungsmittel sind in Tabelle 1 zu finden.

Salze.

Die Rubidium- und Ammoniumsalze wurden sämtlich sorgfältig aus Leitfähigkeitswasser umkristallisiert, mit absolutem Alkohol gewaschen,

dann in einem dampfgeheizten Ofen getrocknet, endlich zerrieben und in einem Luftbad auf die für das betreffende Salz geeignetste Temperatur erhitzt. Nach diesem Verfahren wurden Produkte von ganz ausserordentlicher Reinheit erhalten. Selbst die konzentrierten Lösungen des Ammoniumjodids färbten sich nach längerem Stehen nur ganz wenig.

Lösungen.

Die sämtlichen Lösungen wurden so hergestellt, wie von Davis und Hughes angegeben; die konzentrierten durch direkte Wägung, die anderen durch sukzessive Verdünnung. Alle Operationen wurden bei 20° ausgeführt.

Verfahren.

Die Messungen der Leitfähigkeit sowohl als auch der Viskosität wurden bei 25 und 35° ausgeführt. Die Daten wurden auf gewöhnliche Weise berechnet. Tabellen über die Konstanten und der Gebrauch einer Rechenmaschine erleichterten die Arbeit bedeutend.

Die Viskositätskoeffizienten wurden berechnet nach der Formel:

$$\frac{\eta}{\eta_0} = \frac{s\,t}{s_0 t_0},$$

worin η_0, s_0 und t_0 die Viskosität, die Dichte und die Ausflusszeit reinen Wassers, η, s, t die entsprechenden Werte für die betreffende Flüssigkeit in einem gegebenen Viskosimeter bedeuten.

Die Fluidität φ ist gleich $\frac{1}{\eta}$.

Die Temperaturkoeffizienten, ausgedrückt in Leitfähigkeitseinheiten, stellen die wahre Steigerung der molekularen Leitfähigkeit per Grad der Temperatursteigerung dar.

Prozentuale Temperaturkoeffizienten der Leitfähigkeit und der Fluidität wurden berechnet nach der Formel:

Temperaturkoeffizient von (μ oder φ) =

$$= \frac{1}{(\mu \text{ oder } \varphi)} \cdot \frac{(\mu \text{ oder } \varphi)\,t_2 - (\mu \text{ oder } \varphi)\,t_1}{t_2 - t_1}.$$

Wie in unserer vorhergehenden Arbeit über Rubidium- und Ammoniumsalze in Glycerin und Aceton und in deren binären Mischungen mit Wasser sind auch jetzt parallele Untersuchungen über Viskosität und Leitfähigkeit ausgeführt worden.

Wir haben Messungen in konzentrierten und mässig verdünnten Lösungen an einer grossen Reihe ternärer Mischungen der drei angewandten Lösungsmittel ausgeführt. Obwohl Glycerin und Aceton für

Viskositätsdaten.

Tabelle 1.

Dichte, spezifische Leitfähigkeit, Viskosität und Fluidität ternärer Mischungen von Glycerin, Aceton und Wasser (G, A, W).

Mischung von			15°				25°				35°			
G	A	W	D	μ	η	φ	D	μ	η	φ	D	μ	η	φ
1	2	2	1·0063	0·00343	0·03539	28·26	0·9984	0·00468	0·02530	39·53	0·9902	0·00613	0·01888	52·87
1	2	1	1·0064	0·00215	0·03842	26·03	0·9959	0·00294	0·02738	36·52	0·9874	0·00390	0·02035	49·14
1	1	2	1·0443	0·00368	0·04107	23·83	1·0377	0·00508	0·02951	33·89	1·0308	0·00676	0·02174	46·00
1	1	1	1·0515	0·00237	0·06379	15·68	1·0439	0·00332	0·04349	23·00	1·0354	0·00453	0·04116	32·09
2	1	2	1·0905	0·00233	0·08090	12·36	1·0839	0·00333	0·05414	18·47	1·0768	0·00458	0·03826	26·14
2	2	1	1·0534	0·00139	0·08901	11·24	1·0453	0·00202	0·05954	16·80	1·0363	0·00283	0·05954	23·94
2	1	1	1·1072	0·00132	0·15296	6·54	1·0998	0·00202	0·09706	10·31	1·0923	0·00293	0·06474	15·45

Tabelle 2.

Viskosität und Fluidität von Salzen in dem 1-2-2 Lösungsmittel (Glycerin 1, Aceton 2, Wasser 2) bei 15, 25 und 35°.

Mol.-Konz.	Viskositäten			Fluiditäten			Temp.-Koeff.	
	η 15°	η 25°	η 35°	φ 15°	φ 25°	φ 35°	15—25°	25—35°
	Rubidiumbromid in dem 1-2-2 Lösungsmittel.							
0·50	0·03571	0·02603	0·01950	28·00	38·42	51·28	0·0372	0·0371
0·25	0·03608	0·02555	0·01959	27·72	39·14	51·05	0·0412	0·0304
0·10	0·03506	0·02529	0·01887	28·52	39·54	52·99	0·0386	0·0340
Lös.	0·03539	0·02530	0·01888	28·26	39·53	52·87	0·0399	0·0337
	Rubidiumjodid in dem 1-2-2 Lösungsmittel.							
0·50	0·03477	0·02532	0·01921	28·76	39·49	52·06	0·0373	0·0318
0·25	0·03471	0·02494	0·01850	28·81	40·10	54·05	0·0390	0·0348
0·10	0·03551	0·02550	0·01888	28·16	39·22	52·97	0·0392	0·0350
Lös.	0·03539	0·02530	0·01888	28·26	39·53	52·87	0·0399	0·0337
	Ammoniumjodid in dem 1-2-2 Lösungsmittel.							
0·50	0·03486	0·02552	0·01954	28·69	39·19	51·98	0·0366	0·0326
0·25	0·03483	0·02503	0·01860	28·71	39·95	53·74	0·0389	0·0345
0·10	0·03540	0·02548	0·01913	28·25	39·25	52·27	0·0389	0·0331
Lös.	0·03539	0·02530	0·01888	28·26	39·53	52·87	0·0399	0·0337

sich allein nicht miteinander mischbar sind, so erhält man doch durch Zusatz von etwa 20% Wasser eine vollkommen homogene Flüssigkeit, die unserem 2-2-1 Lösungsmittel entspricht. Indessen muss hervorgehoben werden, dass es nicht möglich war, mit dieser wasserärmsten

Tabelle 3.

Viskosität und Fluidität von Salzen in dem 1-2-1 Lösungsmittel (Glycerin 1, Aceton 2, Wasser 1) bei 15, 25 und 35°.

Mol.-Konz.	Viskositäten			Fluiditäten			Temp.-Koeff.	
	η 15°	η 25°	η 35°	φ 15°	φ 25°	φ 35°	15—25°	25—35°
	Rubidiumbromid in dem 1-2-1 Lösungsmittel.							
0·50	0·04089	0·02950	0·02228	24·45	33·90	44·88	0·0387	0·0324
0·25	0·04004	0·02895	0·02180	24·98	34·54	45·87	0·0383	0·0325
0·10	0·03950	0·02837	0·02134	25·32	35·25	46·86	0·0392	0·0329
Lös.	0·03842	0·02738	0·02035	26·03	36·52	49·14	0·0403	0·0345
	Rubidiumjodid in dem 1-2-1 Lösungsmittel.							
0·50	0·03998	0·02878	0·02163	25·01	34·74	46·23	0·0389	0·0331
0·25	0·03960	0·02873	0·02162	25·25	34·81	46·25	0·0377	0·0300
0·10	0·03930	0·02819	0·02127	25·45	35·47	47·01	0·0394	0·0328
Lös.	0·03842	0·02738	0·02035	26·03	36·52	49·14	0·0403	0·0345
	Ammoniumbromid in dem 1-2-1 Lösungsmittel.							
0·50	0·04090	0·02941	0·02214	24·45	34·00	45·17	0·0391	0·0328
0·25	0·04064	0·02917	0·02196	24·61	34·28	45·54	0·0394	0·0328
0·10	0·03830	0·02843	0·02132	26·11	35·17	46·90	0·0347	0·0333
Lös.	0·03842	0·02738	0·02035	26·03	36·52	49·14	0·0403	0·0345
	Ammoniumjodid in dem 1-2-1 Lösungsmittel.							
0·50	0·04032	0·02880	0·02166	24·80	34·72	46·17	0·0400	0·0330
0·25	0·03976	0·02864	0·02154	25·15	34·92	46·43	0·0388	0·0330
0·10	0·03928	0·02818	0·02112	25·46	35·49	47·35	0·0394	0·0334
Lös.	0·03842	0·02738	0·02035	26·03	36·52	49·14	0·0403	0·0345

Mischung konzentrierte Lösungen von Ammoniumsalzen zu erhalten, während die Rubidiumsalze bei Konzentrationen von über $^1/_{200}$-norm. nicht in Lösung zu bringen waren, da sich das Aceton sofort ausschied und die Flüssigkeit ihre Homogenität verlor.

Wie schon bemerkt, enthält Tabelle 1 die spezifischen Daten für die verschiedenen Mischungen, nämlich Dichte, spezifische Leitfähigkeit, Viskosität und Fluidität bei den drei angewandten Temperaturen. Bei ihrer Betrachtung wird man z. B. sehen, dass bei 25°, der zugrunde gelegten Vergleichstemperatur, die Dichten der Lösungen zwischen 0·9984 für die 1-2-2 Mischung und 1·0998 für die 2-1-1 Mischung liegen, während die Viskositäten derselben von 0·02530 bis zu 0·09706 variieren. Die Viskositäten der beiden Extreme in der Serie liegen zwischen denen von 25 und 58 v. H. Glycerin und Wasser (0·02017

Tabelle 4.

Viskosität und Fluidität von Salzen in dem 1-1-2 Lösungsmittel (Glycerin 1, Aceton 1, Wasser 2) bei 15, 25 und 35°.

Mol.-Konz.	Viskositäten			Fluiditäten			Temp.-Koeff.	
	η 15°	η 25°	η 35°	φ 15°	φ 25°	φ 35°	15—25°	25—35°
	Rubidiumbromid in dem 1-1-2 Lösungsmittel.							
0·50	0·04041	0·02857	0·02122	24·75	35·00	47·13	0·0414	0·0346
0·25	0·04131	0·02926	0·02175	24·21	34·18	45·98	0·0412	0·0345
0·10	0·04162	0·02940	0·02170	24·08	34·01	46·08	0·0412	0·0354
Lös.	0·04107	0·02951	0·02174	23·83	33·89	46·00	0·0423	0·0358
	Rubidiumjodid in dem 1-1-2 Lösungsmittel.							
0·50	0·03923	0·02781	0·02062	25·49	35·96	48·50	0·0416	0·0349
0·25	0·04068	0·02894	0·02152	24·58	34·55	46·47	0·0406	0·0345
0·10	0·04140	0·02905	0·02166	24·15	34·42	46·17	0·0425	0·0340
Lös.	0·04107	0·02951	0·02174	23·83	33·89	46·00	0·0423	0·0358
	Ammoniumjodid in dem 1-1-2 Lösungsmittel.							
0·50	0·03926	0·02792	0·02060	25·47	35·82	48·54	0·0406	0·0355
0·25	0·04075	0·02885	0·02149	24·44	34·66	46·53	0·0418	0·0342
0·10	0·04148	0·02915	0·02153	24·11	34·31	46·23	0·0423	0·0348
Lös.	0·04107	0·02951	0·02174	23·83	33·89	46·00	0·0423	0·0358
	Ammoniumbromid in dem 1-1-2 Lösungsmittel.							
0·50	0·04050	0·02881	0·02126	24·69	34·71	47·04	0·0406	0·0355
0·25	0·04130	0·02933	0·02173	24·21	34·09	46·02	0·0408	0·0350
0·10	0·04170	0·02933	0·02176	23·98	34·09	45·96	0·0422	0·0348
Lös.	0·04107	0·02951	0·02174	23·83	33·89	46·00	0·0423	0·0358

bis 0·06021) für das erstere und zwischen denen von 75 und 50 v. H. (0·0135 bis 0·06021) für das letztere Extrem.

Indessen liegen die Werte in beiden Fällen der am wenigsten viskosen Glycerinmischung am nächsten.

Die spezifische Leitfähigkeit der 1-1-1 Mischung ist ungefähr 3000 mal so gross als das aus den spezifischen Leitfähigkeiten ihrer drei Bestandteile berechnete Mittel. Jones und Davis[1]) haben gefunden, dass 50 und 25 v. H. Glycerin enthaltende Mischungen eine höhere spezifische Leitfähigkeit haben als reines Wasser. Sie erklären dies durch die Annahme einer Dissociation des Glycerins und die dadurch bewirkte Gegenwart von $\overline{OH}$-Ionen. Jones und Bingham[2])

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie 81, 68 (1912).

[2]) Amer. Chem. Journ. 32, 409 (1904).

Tabelle 5.

Viskosität und Fluidität von Salzen in dem 1-1-1 Lösungsmittel (Glycerin 1, Aceton 1, Wasser 1) bei 15, 25 und 35°.

Mol.-Konz.	Viskositäten			Fluiditäten			Temp.-Koeff.	
	η 15°	η 25°	η 35°	φ 15°	φ 25°	φ 35°	15—25°	25—35°
Rubidiumbromid in dem 1-1-1 Lösungsmittel.								
0·50	0·06371	0·04404	0·03196	15·70	22·71	31·29	0·0447	0·0378
0·25	0·06358	0·04380	0·03158	15·73	22·83	31·67	0·0452	0·0387
0·10	0·06335	0·04309	0·03084	15·79	23·21	32·43	0·0470	0·0397
Lös.	0·06379	0·04349	0·03116	15.68	23·00	32·09	0·0467	0·0395
Rubidiumjodid in dem 1-1-1 Lösungsmittel.								
0·50	0·06239	0·04402	0·03209	16·03	22·72	31·16	0·0417	0·0372
0·25	0·06234	0·04307	0·03085	16·04	23·22	32·42	0·0447	0·0396
0·10	0·06282	0·04340	0·03128	15·92	23·04	31·97	0·0447	0·0387
Lös.	0·06379	0·04349	0·03116	15·68	23·00	32·09	0·0467	0·0395
Ammoniumbromid in dem 1-1-1 Lösungsmittel.								
0·50	0·06353	0·04397	0·03190	15·74	22·74	31·35	0·0445	0·0378
0·25	0·06338	0·04358	0·03143	15·78	22·05	31·82	0·0454	0·0385
0·10	0·06317	0·04304	0·03088	15·83	23·23	32·38	0·0468	0·0394
Lös.	0·06379	0·04349	0·03116	15·68	23·00	32·09	0·0467	0·0395
Ammoniumjodid in dem 1-1-1 Lösungsmittel.								
0·50	0·06119	0·04247	0·03054	16·34	23·55	32·74	0·0435	0·0391
0·25	0·06288	0·04333	0·03137	15·90	23·08	31·88	0·0451	0·0381
0·10	0·06338	0·04449	0·03153	15·78	22·48	31·72	0·0425	0·0411
Lös.	0·06379	0·04349	0·03116	15·68	23·00	32·09	0·0467	0·0395

zeigten, dass die molekulare Leitfähigkeit einer $^1/_{200}$-norm. Lösung von Jodkalium in Aceton ungefähr dieselbe ist wie in reinem Wasser. Da die Fluidität des Acetons ungefähr $2^1/_2$mal so gross ist wie die des Wassers, so würde demnach die dissociierende Wirkung des Acetons von der Grössenordnung von 40 v. H. des reinen Wassers sein. Aus den relativen Associationsfaktoren von Wasser und Aceton liesse sich derselbe Schluss ableiten. Ist auch diese Ableitung nicht quantitativ genau, so darf doch mit Sicherheit gesagt werden, dass das Aceton eine stark dissociierende Substanz ist. Darum ist es wohl möglich, dass $\overline{OH}$-Ionen durch die vereinigte Wirkung von Aceton und Wasser vom Glycerin und möglicherweise auch einige vom Wasser abgespalten werden. Aus einer solchen Dissociation würden sich die hohen Leitfähigkeiten der in dieser Untersuchung angewandten Lösungsmittel im

Tabelle 6.

Viskosität und Fluidität von Salzen in dem 2-1-2 Lösungsmittel (Glycerin 2, Aceton 1, Wasser 2) bei 15, 25 und 35°.

Mol.-Konz.	Viskositäten			Fluiditäten			Temp.-Koeff.	
	η 15°	η 25°	η 35°	φ 15°	φ 25°	φ 35°	15—25°	25—35°
			Rubidiumbromid in dem 2-1-2 Lösungsmittel.					
0·50	0·07739	0·05334	0·03804	12·92	18·75	26·29	0·0450	0·0402
0·25	0·08014	0·05355	0·03782	12·48	18·67	26·44	0·0497	0·0416
0·10	0·08107	0·05432	0·03829	12·34	18·42	26·12	0·0493	0·0418
Lös.	0·08090	0·05414	0·03826	12·36	18·47	26·14	0·0494	0·0415
			Rubidiumjodid in dem 2-1-2 Lösungsmittel.					
0·50	0·07575	0·05165	0·03693	13·20	19·36	27·08	0·0467	0·0398
0·25	0·07730	0·05218	0·03654	12·94	19·16	27·37	0·0482	0·0427
0·10	0·07967	0·05370	0·03782	12·55	18·62	26·44	0·0484	0·0419
Lös.	0·08090	0·05414	0·03826	12·36	18·47	26·14	0·0494	0·0415
			Ammoniumbromid in dem 2-1-2 Lösungsmittel.					
0·50	0·07739	0·05202	0·03702	12·92	19·22	27·01	0·0488	0·0405
0·25	0·07934	0·05366	0·03821	12·60	18·64	26·17	0·0479	0·0404
0·10	0·08054	0·05320	0·03763	12·42	18·80	26·57	0·0514	0·0418
Lös.	0·08090	0·05414	0·03826	12·36	18·47	26·14	0·0494	0·0415
			Ammoniumjodid in dem 2-1-2 Lösungsmittel.					
0·50	0·07545	0·05175	0·03683	13·25	19·32	27·15	0·0458	0·0405
0·25	0·07729	0·05206	0·03660	12·94	19·21	27·32	0·0484	0·0423
0·10	0·07854	0·05417	0·03855	12·73	18·46	25·94	0·0450	0·0405
Lös.	0·08090	0·05414	0·03826	12·36	18·47	26·14	0·0494	0·0415

Tabelle 7.

Viskosität und Fluidität von Salzen in dem 2-2-1 Lösungsmittel (Glycerin 2, Aceton 2, Wasser 1) bei 15, 25 und 35°.

Mol.-Konz.	Viskositäten			Fluiditäten			Temp.-Koeff.	
	η 15°	η 25°	η 35°	φ 15°	φ 25°	φ 35°	15—25°	25—35°
			Ammoniumbromid in dem 2-2-1 Lösungsmittel.					
0·50	Gab eine ungleichartige Lösung. Aceton ausgesalzen.						—	—
0·25	0·08989	0·06071	0·04359	11·12	16·47	22·94	0·0481	0·0392
0·10	0·08938	0·05906	0·04178	11·19	16·94	23·83	0·0514	0·0407
Lös.	0·08901	0·05954	0·04177	11·24	16·80	23·94	0·0495	0·0426
			Ammoniumjodid in dem 2-2-1 Lösungsmittel.					
0·50	0·08985	0·06493	0·04867	11·13	15·40	20·55	0·0384	0·0396
0·25	0·08939	0·06282	0·04437	11·19	15·92	22·54	0·0423	0·0416
0·10	0·08915	0·06290	0·04371	11·22	15·90	22·88	0·0418	0·0502
Lös.	0·08901	0·05954	0·04177	11·24	16·80	23·94	0·0495	0·0426

Tabelle 8.

Viskosität und Fluidität von Salzen in dem 2-1-1 Lösungsmittel (Glycerin 2, Wasser 1, Aceton 1) bei 15, 25 und 35°.

Mol.-Konz.	Viskositäten			Fluiditäten			Temp.-Koeff.	
	η 15°	η 25°	η 35°	φ 15°	φ 25°	φ 35°	15—25°	25—35°
	Rubidiumbromid in dem 2-1-1 Lösungsmittel.							
0·50	0·15066	0·09583	0·06512	6·64	10·44	15·36	0·0572	0·0491
0·25	0·15388	0·09781	0·06633	6·50	10·22	15·08	0·0573	0·0475
0·10	0·15462	0·09812	0·06623	6·47	10·19	15·10	0·0576	0·0481
Lös.	0·15296	0·09706	0·06474	6·54	10·31	15·45	0·0576	0·0499
	Rubidiumjodid in dem 2-1-1 Lösungsmittel.							
0·50	0·14625	0·09322	0·06316	6·84	10·73	15·83	0·0569	0·0476
0·25	0·15194	0·09682	0·06557	6·68	10·33	15·25	0·0546	0·0476
0·10	0·15408	0·09779	0·06589	6·49	10·23	15·18	0·0576	0·0482
Lös.	0·15296	0·09706	0·06474	6·54	10·31	15·45	0·0576	0·0499
	Ammoniumbromid in dem 2-1-1 Lösungsmittel.							
0·50	0·15177	0·09650	0·06575	6·63	10·36	15·21	0·0562	0·0468
0·25	0·15417	0·09816	0·06652	6·49	10·19	15·03	0·0571	0·0476
0·10	0·15550	0·09814	0·06624	6·45	10·19	15·10	0·0579	0·0482
Lös.	0·15296	0·09706	0·06474	6·54	10·31	15·45	0·0576	0·0499
	Ammoniumjodid in dem 2-1-1 Lösungsmittel.							
0·50	0·14709	0·09366	0·06352	6·80	10·68	15·74	0·0570	0·0475
0·25	0·15211	0·09703	0·06559	6·57	10·31	15·25	0·0568	0·0479
0·10	0·15410	0·09757	0·06588	6·49	10·25	15·08	0·0579	0·0471
Lös.	0·15296	0·09706	0·06474	6·54	10·31	15·45	0·0576	0·0499

Vergleich zu den aus den spezifischen Leitfähigkeiten ihrer Bestandteile berechneten mittleren Werten erklären.

Jones und Lindsay haben bei ihren weiteren Untersuchungen über die von Zelinsky und Kapriwin und von Cohen beobachteten Erscheinung der Minima in den Leitfähigkeitskurven, gestützt auf die Hypothese von Dutoit und Aston, die Theorie aufgestellt, dass die Abnahme der Leitfähigkeit und Fluidität in aus Mischungen von associierten Flüssigkeiten bestehenden Lösungsmitteln dadurch hervorgerufen wird, dass eine jede Flüssigkeit die Association der andern herabsetzt, so die Grösse der schliesslich das Lösungsmittel bildenden Partikeln verringert und damit die gesamte Reibungsfläche zwischen ihnen vermehrt. Hält man diese beiden Vorstellungen fest, einerseits die Verminderung der Association einer associierten Flüssigkeit durch eine andere, und andererseits die dadurch verursachte Veränderung in dem

Tabelle 9.

Molekulare Leitfähigkeiten und Temperaturkoeffizienten von Salzen in dem 1-2-2 Lösungsmittel (Glycerin 1, Aceton 2, Wasser 2) bei 15, 25 und 35°.

V	Molekulare Leitfähigkeiten			Temperaturkoeffizienten Prozentual		Temperaturkoeffizienten Leitfähigkeitseinheiten	
	μ_v 15°	μ_v 25°	μ_v 35°	15—25°	25—35°	15—25°	25—35°
	Rubidiumbromid in dem 1-2-2 Lösungsmittel.						
2	23·50	39·93	39·20	0·0316	0·0267	0·743	0·827
4	23·14	29·33	35·92	0·0267	0·0225	0·619	0·659
10	25·87	32·06	39·39	0·0239	0·0242	0·619	0·659
50	29·10	37·09	47·57	0·0275	0·0283	0·799	1·048
200	30·60	39·84	50·55	0·0302	0·0269	0·924	1·071
	Rubidiumjodid in dem 1-2-2 Lösungsmittel.						
2	25·90	33·99	42·76	0·0312	0·0258	0·809	0·877
4	25·74	33·58	43·85	0·0305	0·0306	0·784	1·027
10	27·03	36·75	—	0·0360	—	0·972	—
50	30·08	40·08	51·10	0·0332	0·0275	1·000	1·102
200	30·61	41·00	52·49	0·0339	0·0280	1·039	1·149
	Ammoniumjodid in dem 1-2-2 Lösungsmittel.						
2	25·81	33·87	42·86	0·0312	0·0265	0·806	0·899
4	26·60	34·99	44·44	0·0315	0·0270	0·839	0·945
10	28·72	38·00	48·70	0·0323	0·0282	0·928	1·070
50	29·94	39·78	50·73	0·0329	0·0275	0·984	1·095
200	31·14	41·69	53·60	0·0339	0·0286	1·055	1·101

Umfange der Partikeln, so kann man verstehen, dass der Zusatz einer dritten associierten Flüssigkeit zu einer derartigen binären Mischung eine weitergehende Verminderung der Association und somit eine Vergrösserung der Reibungsfläche und eine Verminderung der Fluidität bewirken kann. Waren die Partikel des Acetons viel grösser als die in der binären Mischung bereits vorhandenen, so müsste die Fluidität der resultierenden ternären Mischung gesteigert werden. Da aber das Aceton eine associierte Flüssigkeit ist, deren Association durch die beiden andern herabgemindert wird, und die in gleicher Weise auf diese letzteren einwirkt, so ist der Schluss wohl gerechtfertigt, dass die Anzahl der kleineren Partikeln bedeutend vermehrt werden wird. Alle während dieser Arbeit ausgeführten Leitfähigkeits- und Fluiditätsmessungen unterstützen diese Ansicht. Die unten gegebenen Vergleiche tragen zu ihrer Bekräftigung bei.

Zur Vergleichung der aus den mittleren Werten berechneten

Tabelle 10.

Molekulare Leitfähigkeiten und Temperaturkoeffizienten von Salzen in dem 1-2-1 Lösungsmittel (Glycerin 1, Aceton 2, Wasser 1) bei 15, 25 und 35°.

V	Molekulare Leitfähigkeiten			Temperaturkoeffizienten			
				Prozentual		Leitfähigkeitseinheiten	
	μ_v 15°	μ_v 25°	μ_v 35°	15—25°	25—35°	15—25°	25—35°
	Rubidiumbromid in dem 1-2-1 Lösungsmittel.						
2	14·78	19·35	24·49	0·0309	0·0266	0·457	0·514
4	15·82	20·74	26·45	0·0311	0·0274	0·492	0·571
10	17·24	22·69	29·12	0·0316	0·0288	0·545	0·643
50	19·10	25·50	32·87	0·0335	0·0289	0·640	0·737
	Rubidiumjodid in dem 1-2-1 Lösungsmittel.						
2	18·33	23·81	30·24	0·0209	0·0270	0·548	0·643
4	19·00	24·68	31·41	0·0299	0·0273	0·568	0·673
10	20·00	26·22	33·74	0·0311	0·0287	0·622	0·752
50	21·40	29·25	36·51	0·0322	0·0291	0·688	0·823
200	22·56	29·85	38·69	0·0323	0·0296	0·729	0·884
800	24·23	32·80	42·00	0·0354	0·0280	0·857	0·920
	Ammoniumbromid in dem 1-2-1 Lösungsmittel.						
2	15·94	19·72	24·94	0·0311	0·0265	0·468	0·522
4	15·41	20·45	26·24	0·0327	0·0283	0·504	0·579
10	17·34	22·81	29·23	0·0315	0·0282	0·547	0·642
50	19·28	25·82	33·22	0·0339	0·0287	0·654	0·740
	Ammoniumjodid in dem 1-2-1 Lösungsmittel.						
2	18·23	23·66	30·28	0·0298	0·0283	0·543	0·662
4	18·80	24·67	31·26	0·0312	0·0267	0·587	0·659
10	19·88	26·36	33·54	0·0326	0·0272	0·648	0·718

Zahlen seien die von Davis und Jones mit Glycerin—Wassermischungen und die von Davis, Hughes und Jones mit Aceton—Wassergemenge erhaltenen betrachtet. Es wurde angewandt: Rubidiumbromid in folgenden Lösungsmitteln: (*A*) 75 v. H. Glycerin und 25 v. H. Wasser; (*B*) 75 v. H. Aceton und 25 v. H. Wasser; (*C*) 50 v. H. Glycerin und 50 v. H. Wasser; (*D*) 50 v. H. Aceton und 50 v. H. Wasser.

Es sei bemerkt, dass die vier in dieser Untersuchung angewandten Salze in denselben Lösungsmitteln nicht viel voneinander abwichen. Der mit den 2-1-1 und 1-2-1 Mischungen erhaltene Durchschnitt kann mit den *A* und *B* Mischungen verglichen werden, da sie sämtlich 25 v. H. Wasser enthielten. Die 75 v. H. der ternären Mischung sind bei der Berechnung des Mittels in der 1-2-1 und 2-1-1 Mischung

Tabelle 11.

Molekulare Leitfähigkeiten und Temperaturkoeffizienten von Salzen in dem 1-1-2 Lösungsmittel (Glycerin 1, Aceton 1, Wasser 2) bei 15, 25 und 35°.

V	Molekulare Leitfähigkeiten			Temperaturkoeffizienten Prozentual		Temperaturkoeffizienten Leitfähigkeitseinheiten	
	μ_v 15°	μ_v 25°	μ_v 35°	15—25°	25—35°	15—25°	25—35°
			Rubidiumbromid in dem 1-1-2 Lösungsmittel.				
2	26·35	34·62	44·31	0·0314	0·0280	0·827	0·969
4	25·59	33·45	41·99	0·0307	0·0255	0·786	0·845
10	28·02	37·23	48·03	0·0329	0·0290	0·921	1·080
50	28·75	39·86	51·71	0·0386	0·0297	1·111	1·185
			Rubidiumjodid in dem 1-1-2 Lösungsmittel.				
2	27·42	35·96	45·94	0·0311	0·0278	0·854	0·998
4	26·80	35·39	45·36	0·0320	0·0282	0·859	0·997
10	28·17	37·52	48·67	0·0332	0·0297	0·935	1·115
50	29·17	38·98	51·16	0·0336	0·0312	0·981	1·218
800	32·40	43·92	57·46	0·0356	0·0308	1·152	1·354
			Ammoniumbromid in dem 1-1-2 Lösungsmittel.				
2	26·57	35·19	44·71	0·0324	0·0263	0·862	0·952
4	25·98	34·29	43·03	0·0320	0·0255	0·831	0·874
10	27·85	37·20	47·92	0·0336	0·0288	0·935	1·072
50	29·40	39·48	51·17	0·0343	0·0296	1·008	1·169
800	31·99	43·36	55·44	0·0349	0·0279	1·117	1·208
			Ammoniumjodid in dem 1-1-2 Lösungsmittel.				
2	27·54	35·86	46·36	0·0302	0·0293	0·832	1·050
4	26·40	35·22	45·21	0·0334	0·0284	0·882	0·999
10	27·93	37·62	48·68	0·0347	0·0294	0·969	1·106
50	28·88	38·97	50·67	0·0347	0·0300	1·001	1·170
200	30·82	41·47	54·02	0·0346	0·0303	1·065	1·255
800	31·86	43·01	56·34	0·0350	0·0310	1·115	1·333

zwischen Aceton und Glycerin gleich verteilt. Die Lösungsmittel *C* und *D* können mit der 1-1-2 Mischung verglichen werden, da sie alle 50 v. H. Wasser enthalten.

Die Fluidität der 1-1-1 Mischung ist ungefähr ein Sechstel der aus dem Durchschnitt berechneten, während ihre spezifische Leitfähigkeit, wie oben erwähnt, ungefähr 3000 mal so gross ist als die auf dieselbe Weise berechnete. Daraus folgt, dass die spezifische Leitfähigkeit ungefähr 18000 mal so gross ist, als zu erwarten wäre. Obwohl diese Zahlen nur als eine ganz rohe Annäherung angesehen werden können,

Tabelle 12.

Molekulare Leitfähigkeiten und Temperaturkoeffizienten von Salzen in dem 1-1-1 Lösungsmittel (Glycerin 1, Aceton 1, Wasser 1) bei 15, 25 und 35°.

V	Molekulare Leitfähigkeiten			Temperaturkoeffizienten			
				Prozentual		Leitfähigkeitseinheiten	
	μ_v 15°	μ_v 25°	μ_v 35°	15—25°	25—35°	15—25°	25—35°
	Rubidiumbromid in dem 1-1-1 Lösungsmittel.						
2	15·22	20·56	26·80	0·0351	0·0304	0·534	0·624
4	15·68	21·20	28·02	0·0352	0·0322	0·552	0·682
10	16·51	22·53	29·71	0·0365	0·0319	0·602	0·718
50	17·67	24·41	32·33	0·0381	0·0325	0·674	0·794
200	18·19	25·30	33·43	0·0391	0·0321	0·711	0·813
	Rubidiumjodid in dem 1-1-1 Lösungsmittel.						
2	16·07	21·95	28·81	0·0366	0·0313	0·588	0·686
4	16·67	22·93	29·98	0·0375	0·0307	0·626	0·705
10	17·65	24·24	31·90	0·0316	0·0316	0·659	0·766
50	—	—	—	—	—	—	—
200	19·23	26·73	34·09	0·0389	0·0275	0·750	0·736
	Ammoniumbromid in dem 1-1-1 Lösungsmittel.						
2	15·21	20·57	27·11	0·0352	0·0418	0·536	0·654
4	15·71	21·41	28·45	0·0363	0·0329	0·570	0·704
10	16·56	22·58	30·03	0·0363	0·0326	0·602	0·745
50	17·84	24·59	32·88	0·0378	0·0337	0·675	0·829
200	18·50	25·52	34·13	0·0379	0·0338	0·702	0·863
	Ammoniumjodid in dem 1-1-1 Lösungsmittel.						
2	15·57	20·51	25·87	0·0317	0·0261	0·494	0·536
4	16·86	23·04	30·35	0·0366	0·0317	0·618	0·731
10	17·43	23·68	31·84	0·0359	0·0345	0·625	0·816
50	17·87	24·38	33·20	0·0364	0·0362	0·651	0·882
200	18·72	26·05	34·67	0·0392	0·0331	0·733	0·862

so deuten sie doch eine relativ hohe Dissociation in diesen ternären Mischungen an.

Eine weitere Bestätigung unserer Ansicht liefert die 1-2-2 Mischung, deren spezifische Leitfähigkeit die auf oben angegebene Weise berechnete ganz bedeutend übertrifft. Die relativen Mengen von Aceton und Wasser sind in der 1-2-2 Mischung bedeutend grösser als in der 1-1-1; daher ist eine stärkere Dissociation des Glycerins nach dem Massenwirkungsgesetz zu erwarten.

Die Viskositäts- und Fluiditätstabellen sind gruppenweise unter

Tabelle 13.

Molekulare Leitfähigkeiten und Temperaturkoeffizienten von Salzen in dem 2-1-2 Lösungsmittel (Glycerin 2, Aceton 1, Wasser 2) bei 15, 25 und 35°.

V	Molekulare Leitfähigkeiten			Temperaturkoeffizienten Prozentual		Temperaturkoeffizienten Leitfähigkeitseinheiten	
	μ_v 15°	μ_v 25°	μ_v 35°	15—25°	25—35°	15—25°	25—35°
	Rubidiumbromid in dem 2-1-2 Lösungsmittel.						
2	15·04	20·75	27·45	0·0380	0·0323	0·571	0·670
4	15·55	21·59	28·66	0·0388	0·0327	0·604	0·707
10	16·66	22·99	30·30	0·0380	0·0318	0·633	0·731
50	17·54	24·58	32·92	0·0401	0·0339	0·704	0·834
200	18·15	25·54	34·47	0·0407	0·0350	0·739	0·893
	Rubidiumjodid in dem 2-1-2 Lösungsmittel.						
2	15·32	21·29	28·25	0·0390	0·0328	0·597	0·699
4	15·57	21·78	29·02	0·0399	0·0332	0·621	0·724
10	16·42	22·98	30·58	0·0399	0·0331	0·656	0·760
50	17·07	24·06	32·38	0·0409	0·0346	0·699	0·832
200	17·12	24·24	32·66	0·0416	0·0347	0·712	0·842
	Ammoniumbromid in dem 2-1-2 Lösungsmittel.						
2	15·55	21·59	28·55	0·0388	0·0322	0·604	0·696
4	15·60	21·52	28·86	0·0379	0·0341	0·592	0·734
10	16·16	22·52	30·13	0·0394	0·0338	0·636	0·761
50	16·92	23·78	32·08	0·0406	0·0349	0·686	0·830
200	17·58	24·73	33·25	0·0406	0·0345	0·714	0·852
	Ammoniumjodid in dem 2-1-2 Lösungsmittel.						
2	15·58	21·71	28·79	0·0393	0·0326	0·613	0·708
4	15·80	22·05	29·39	0·0396	0·0333	0·625	0·734
10	16·48	22·61	30·13	0·0372	0·0333	0·613	0·752
50	17·11	24·46	32·88	0·0430	0·0344	0·735	0·842
200	17·34	24·57	33·16	0·0417	0·0350	0·723	0·859

jedem Lösungsmittel angeordnet. Tabelle 2 enthält die Angaben für Rubidiumbromid, Rubidiumjodid und Ammoniumjodid in der 1-2-2 Lösung, und ebenso ist die Anordnung für alle sieben Lösungsmittel. Zu jeder Tabelle für die Viskosität gehört eine entsprechende Tabelle der nach der Formel auf S. 488 berechneten Temperaturkoeffizienten.

Wie gezeigt worden ist, kommen negative Viskositätskoeffizienten in allen die Rubidiumsalze und das Ammoniumbromid und -jodid in Glycerin—Wassermischung betreffenden Fällen vor. Dasselbe ist auch der Fall bei Aceton—Wassermischungen, in denen der Gehalt an Wasser

Tabelle 14.

Molekulare Leitfähigkeiten und Temperaturkoeffizienten von Salzen in dem 2-2-1 Lösungsmittel (Glycerin 2, Aceton 2, Wasser 1) bei 15, 25 und 35°.

V	Molekulare Leitfähigkeiten			Temperaturkoeffizienten Prozentual		Temperaturkoeffizienten Leitfähigkeitseinheiten	
	μ_v 15°	μ_v 25°	μ_v 35°	15—25°	25—35°	15—25°	25—35°
	Ammoniumbromid in dem 2-2-1 Lösungsmittel.						
2	Gab eine ungleichartige Lösung. Aceton ausgesalzen						
4	9·09	12·44	16·85	0·0369	0,0355	0·335	0·441
10	9·81	13·71	18·42	0·0399	0·0344	0·391	0·471
50	10·62	14·99	20·43	0·0411	0·0363	0·437	0·544
200	11·21	15·93	21·77	0·0421	0·0367	0·472	0·584
	Ammoniumjodid in dem 2-2-1 Lösungsmittel.						
2	9·87	13·23	16·95	0·0340	0·0281	0·336	0·372
4	10·63	14·75	19·68	0·0388	0·0334	0·412	0·493
10	11·40	15·80	21·11	0·0386	0·0336	0·440	0·531
50	12·18	16·97	23·12	0·0393	0·0362	0·479	0·615
200	12·40	17·50	23·69	0·0411	0.0354	0·510	0·619

höher ist als der an Aceton. Aus der vorliegenden Untersuchung geht hervor, dass diese Salze ein ähnliches Verhalten zeigen, wo immer die Lösungsmittel denselben generellen Charakter haben, wie oben erwähnt. So werden negative Viskositätskoeffizienten für alle in den 1-1-1, 2-1-2 und 2-1-1 Lösungsmitteln untersuchten Salze beobachtet. Hier ist entweder Glycerin oder Wasser, oder sind beide im Überschuss gegen das Aceton vorhanden. Da das Glycerin ein dem Wasser nahestehendes Lösungsmittel ist, so dürfen wir von seiner enormen Viskosität absehen und diese Lösungsmittel mit denjenigen Aceton—Wassergemischen vergleichen, in denen die Menge des Wassers überwiegt. Diese Lösungsmittel würden den 25-, 20- und 15%igen Aceton—Wassermischungen entsprechen, insofern als das Aceton die Neigung der Salze, die Viskosität des Lösungsmittels zu erniedrigen, beeinflusst, während gleichzeitig ihr Viskositätskoeffizient, infolge ihres Glyceringehaltes, demjenigen der 50 bis 25 Glycerin—Wassermischungen vergleichbar wird.

Wir haben weiter die Mischungen, in denen der Acetongehalt höher ist als derjenige eines jeden der beiden anderen. Hierher gehören das 1-2-1 und, bei gewissen Temperaturen, die Lösungen in der 2-2-1 Mischung.

Bei den 1-2-2 und 1-1-1 Mischungen ist ein deutliches Schwanken

Tabelle 15.

Molekulare Leitfähigkeiten und Temperaturkoeffizienten von Salzen in dem 2-1-1 Lösungsmittel (Glycerin 2, Aceton 1, Wasser 1) bei 15, 25 und 35°.

V	Molekulare Leitfähigkeiten			Temperaturkoeffizienten Prozentual		Temperaturkoeffizienten Leitfähigkeitseinheiten	
	μ_v 15°	μ_v 25°	μ_v 35°	15—25°	25—35°	15—25°	25—35°
	Ammoniumbromid in dem 2-1-1 Lösungsmittel.						
2	7·91	11·20	15·82	0·0416	0·0413	0·329	0·462
4	7·83	11·25	15·61	0·0437	0·0388	0·342	0·436
10	8·23	12·06	16·88	0·0465	0·0400	0·383	0·482
50	8·56	12·67	17·80	0·0480	0·0405	0·411	0·513
800	9·19	13·55	19·34	0·0474	0·0427	0·436	0·579
	Ammoniumjodid in dem 2-1-1 Lösungsmittel.						
2	8·08	11·79	16·46	0·0459	0·0396	0·371	0·467
4	8·16	11·97	16·77	0·0467	0·0401	0·381	0·480
10	8·38	12·29	17·31	0·0467	0·0408	0·391	0·502
50	8·87	13·10	18·55	0·0477	0·0416	0·423	0·545
800	8·69	12·84	18·36	0·0478	0·0430	0·415	0·552
	Rubidiumbromid in dem 2-1-1 Lösungsmittel.						
2	7·62	11·19	15·53	0·0469	0·0388	0·357	0·434
4	7·68	11·19	15·57	0·0453	0·0395	0·348	0·441
10	8·10	11·93	16·74	0·0473	0·0403	0·383	0·481
50	8·50	12·55	17·72	0·0476	0·0412	0·405	0·517
800	—	12·62	17·83	—	0·0413	—	0·521
	Rubidiumjodid in dem 2-1-1 Lösungsmittel.						
2	7·92	11·31	16·18	0·0420	0·0433	0·333	0·487
4	8·02	11·70	16·52	0·0470	0·0401	0·377	0·473
10	8·26	12·16	17·10	0·0472	0·0406	0·390	0·494
50	8·53	12·67	17·93	0·0485	0·0415	0·414	0·526
800	9·26	13·99	20·01	0·0511	0·0430	0·473	0·602

in der Konzentrationskurve der verschiedenen Salze bemerkbar. In konzentrierterer Lösung ist die Viskosität des Lösungsmittels erhöht, in verdünnterer erniedrigt. Eine Erklärung dieser Erscheinung soll in der späteren Besprechung der Leitfähigkeitsdaten versucht werden. Während dieses Schwanken nicht bei allen Temperaturen auftritt, scheint es doch bei allen untersuchten Salzen vorzukommen.

Die Tabellen 9 bis 15 enthalten die molekulare Leitfähigkeit, die Temperaturkoeffizienten in Leitfähigkeitseinheiten und die Prozentgehalte von Ammoniumjodid und -bromid und Rubidiumjodid und -bromid in

einem jeden Lösungsmittel. Fig. 2 stellt die Leitfähigkeitskurven des Ammoniumjodids in ternärem Gemenge zu 25% und Fig. 3 die entsprechende Fluiditätskurve dar. Bei dem gleichen allgemeinen Charakter zeigen diese Kurven doch einige besondere Unterschiede. Die Fluiditäten von Glycerin, Aceton und Wasser zu 25% sind bzw. 0·17, 112·3 und 288·95. Die Werte für Glycerin und Wasser sind den Angaben von Jones und Davis, und die für Aceton der Arbeit von Jones und Bingham entnommen. Betrachtet man diese beiden Kurven im Lichte der Hypothesen von Thompson[1]), Nernst[2]) und Dutoit-Aston[3]), so gewinnt man eine Erklärung aller Abweichungen zwischen diesen beiden Gruppen von Kurven. Insofern als die Verringerung der Association des Lösungsmittels sowohl Fluidität als auch Dissociation zwar beeinflusst, der relative Effekt nach beiden Richtungen aber nicht bekannt ist, kann diese Erklärung nur als qualitativ genommen werden.

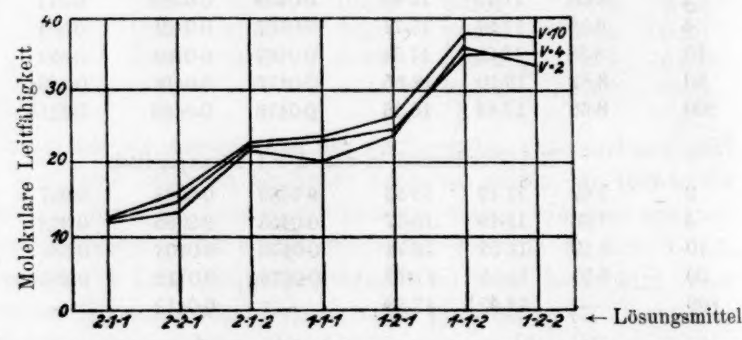


Fig. 2. Leitfähigkeit von Ammoniumjodid in Glycerin—Aceton—Wasser bei 25°

Als erläuterndes Beispiel betrachte man den Unterschied zwischen 1-1-1 und 1-2-1 Lösungsmittel. Die Fluidität wächst um fünfmal soviel als die Leitfähigkeit. Die Veränderungen der Fluidität sind wie folgt: Das Wasser wechselt von 33 zu 25% und verursacht einen geringen Rückgang; das Glycerin geht von 33 bis 25%, einen kleinen Zuwachs erzeugend, während das Aceton von 33 bis 50% wechselt und einen sehr grossen Zuwachs bewirkt. Die Veränderungen im Wasser- und Glyceringehalt würden, jede für sich, die Leitfähigkeit herabmindern, während die Änderung des Acetongehalts die Leitfähigkeit viel weniger erhöhen würde als die Fluidität. Aus obigen Details ist zu erkennen,

---

[1]) Phil. Mag. **36**, 320 (1893).
[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **13**, 531 (1891).
[3]) Compt. rend. **125**, 240 (1897).

dass ein viel grösserer Zuwachs an Fluidität zu erwarten ist als an Leitfähigkeit.

Weitere Veränderungen von dem einen Lösungsmittel zu dem andern lassen sich durch eine ähnliche Betrachtung erklären. So zeigen die Fig. 4 und 5 die Fluiditäts- und molekularen Leitfähigkeitskurven für Rubidiumbromid im 1-2-1 und 1-1-2 Lösungsmittel bei 15, 25 und 35°. Jones, Davis und Hughes haben gezeigt, dass die Temperaturkoeffizienten in Glycerin—Wasser- und in Aceton—Wassermischungen für die Fluidität grösser sind als für die Leitfähigkeit, weil Temperatursteigerung die Dissociation verringert. Diese Kurven zeigen, dass dies auch für die ternären Mischungen gilt. Im Verlaufe dieser Arbeit sind keine hinreichend verdünnten Lösungen zur genauen Be-

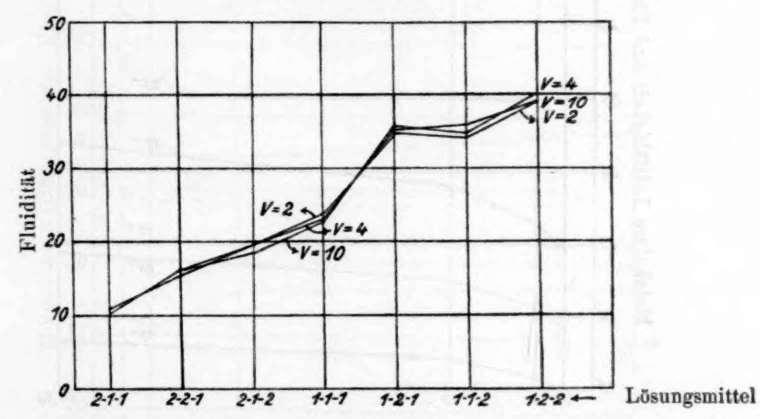


Fig. 3. Fluidität von Ammoniumchlorid in Glycerin—Aceton—Wasser bei 25°.

stimmung der Dissociation angewandt und keine Messung über $^1/_{800}$-norm gemacht worden. Aus den Resultaten, die Jones und Bingham erhalten haben, und aus der Arbeit über Glycerin—Wasser- und Aceton-Wassermischungen geht hervor, dass noch verdünntere Lösungen als $^1/_{1600}$-norm. angewandt werden müssen. Der Abfall der Dissociation ist zwischen 15—30° gering und genügt nicht, um den Unterschied zwischen den Fluiditäts- und Leitfähigkeitskoeffizienten zu erklären. Rubidium- und Ammoniumsalze gehören nicht in die Klasse der in Lösung Solvate bildenden Salze, jedoch wäre nach der Kenntnis der Faktoren, die die Leitfähigkeit beeinflussen, die Bildung von Solvaten der einzige Umstand, der diesen Punkt aufhellen könnte. Ist ein Solvat gebildet, und die erhöhte Temperatur spaltet es in geringerem Masse, als sie die Fluidität des Lösungsmittels steigert, so bietet obiges eine ausreichende Erklärung.

In Verbindung damit sei bemerkt, dass Jones und Guy[1]) Anzeichen gefunden haben, dass Natrium- und Kaliumsalze Glycerate bilden. Die Untersuchung über Aceton—Wasser erbrachte Andeutungen, dass Rubidiumsalze in einem gemischten Lösungsmittel Solvate bilden. Etwas, was noch untersucht werden müsste, ist die Wirkung der Temperatur und des Acetons auf die Komplexbildung der Polymeren.

Fig. 4 und 5 geben zwei verschiedene Typen von Kurven wieder. In Fig. 4 sind beide, Leitfähigkeits- und Fluiditätskurve, regelmässig.

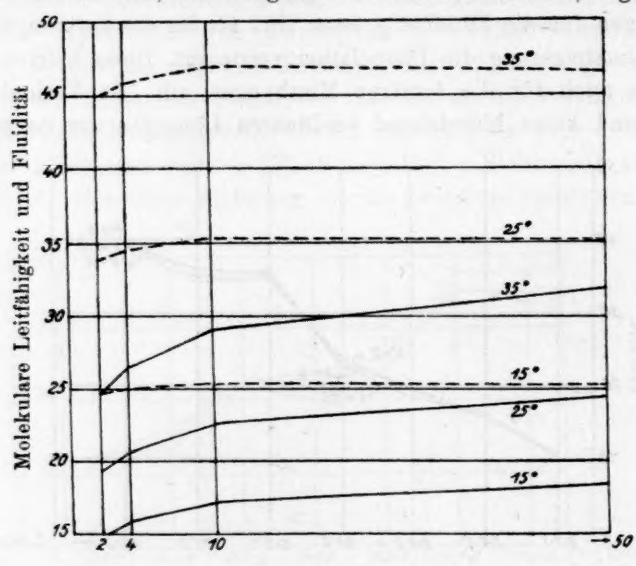


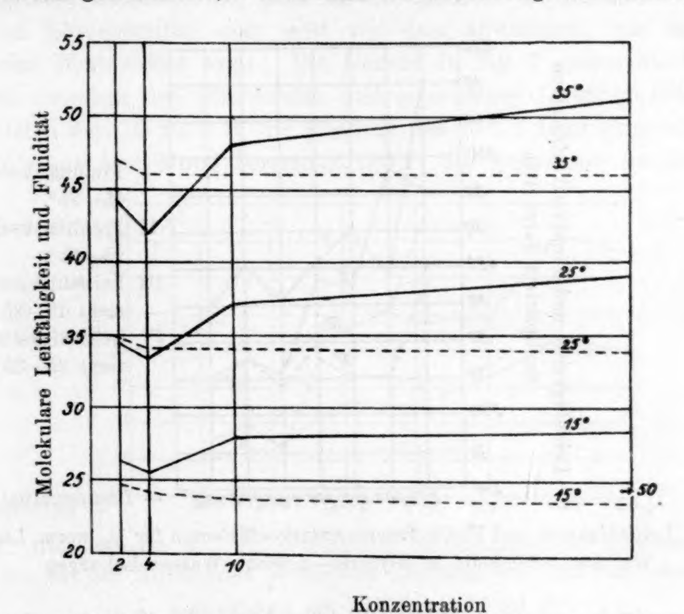
Fig. 4. Leitfähigkeit und Fluidität von Rubidiumbromid in dem 1-2-1 Lösungsmittel bei 15, 25 und 35°.
——— Leitfähigkeitskurve. - - - - - Fluiditätskurve.

In Fig. 5 zeigen beide ein Minimum, das bei dem $^1/_4$-norm. Punkte auftritt. Die Wirkung der von $^1/_2$-norm. zu $^1/_4$-norm. zunehmenden Dissociation auf die Leitfähigkeit wird durch den Rückgang der Fluidität aufgehoben und so das Minimum erzeugt. Von $^1/_4$-norm. bis $^1/_{10}$-norm. verändert sich die Fluidität nur wenig, daher erhalten die Kurven durch die Zunahme der Dissociation eine scharfe Wendung nach oben. In Fig. 4 wirken wachsende Fluidität und Dissociation zusammen und erzeugen eine konvexe Kurve.

Kehren wir zur Hauptfrage zurück. Warum verursachen diese

[1]) Carnegie Inst. Wash. Publ. Nr. 180.

Rubidium- und Ammoniumsalze nur in einigen dieser ternären Lösungsmittel Leitfähigkeits- und Fluiditätsminima und nicht in anderen? In manchen Fällen erhält man eine flache Kurve oder eine gerade Linie; dann sind alle Fluiditätskoeffizienten negativ, und diese negativen Koeffizienten kommen nur bei Lösungsmitteln mit 40 bis 50 % Aceton vor. Auf den ersten Augenblick würde man denken, dass dies eine Folge irgendwelcher spezifischer Wirkung des Acetons auf die Fluiditäten dieser Lösungsmittel sei; bei näherer Untersuchung und Betrachtung



Konzentration

Fig. 5. Leitfähigkeit und Fluidität von Rubidiumbromid in dem 1-1-2 Lösungsmittel bei 15, 25 und 35°.

——— Leitfähigkeitskurve. - - - - - Fluiditätskurve.

der Fig. 7 wird man aber einsehen, dass diese Ansicht noch fraglich ist. Wir möchten die Erklärung in einer polymerisierenden Wirkung des Acetons suchen. Normalerweise bewirken diese Salze positive Fluiditätskoeffizienten infolge grossen Molekularvolumens. Die Entstehung eines Polymeren würde die Anzahl der Moleküle verringern und das, was die positiven Koeffizienten veranlasst, schwächen oder ganz aufheben. Jones und Mahin[1]) haben gezeigt, dass Kadmiumjodid, Lithiumnitrat und Lithiumacetat in Aceton polymerisieren. Weitere Fest-

[1]) Carnegie Inst. Wash. Publ. Nr. 180.

stellungen über die Polymerisation anorganischer Salze sind wünschenswert.

In Fig. 6 sehen wir zum Vergleich die Temperaturkoeffizienten der Leitfähigkeit und Fluidität für eine $^1/_{10}$-norm. Lösung von Ammoniumjodid in den ternären Lösungsmitteln bei 15 bis 25° und 25 bis 35°. Hier ist eine auffallende Ähnlichkeit zwischen den Kurven der Leitfähigkeits- und denen der Fluiditätskoeffizienten[1]). Sie sind für höhere Temperaturgebiete niedriger, als man nach den Versuchen mit anderen

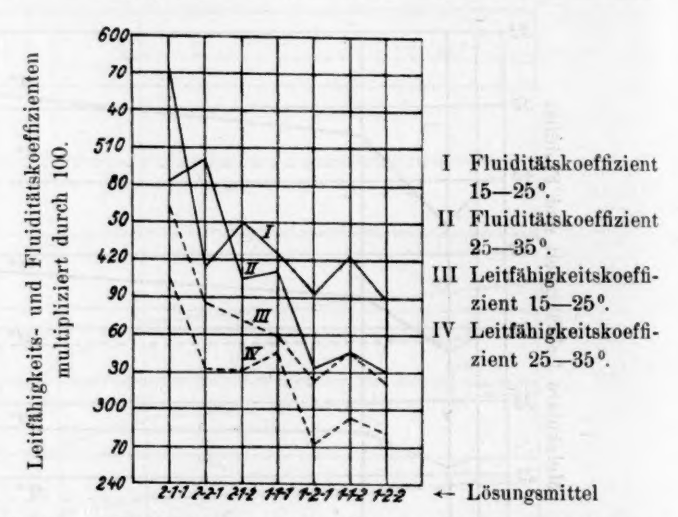


Fig. 6. Leitfähigkeits- und Fluiditätstemperaturkoeffizienten für $^1/_{10}$-norm. Lösungen von Ammoniumjodid in Glycerin—Aceton—Wassermischungen.

Lösungsmitteln erwarten dürfte. Die Temperaturkoeffizienten der Leitfähigkeit sind den in den Versuchen mit Glycerin—Wasser und Aceton-Wasser berechneten Mittelwerten sehr nahe. Da das Glycerin einen viel höheren Temperaturkoeffizienten der Leitfähigkeit als Aceton oder Wasser hat, so müssen die Lösungsmittel mit dem grössten Gehalt an Glycerin auch den höchsten Koeffizienten haben. Die Kurven entsprechen dieser Folgerung.

Leitfähigkeit und Fluidität sind in diesen ternären Lösungsmitteln unter dem Mittel. Durch all das wird die Tatsache hervorgehoben, dass Fluidität alle anderen Faktoren, die die Leitfähigkeit beeinflussen, über-

[1]) Die ungewöhnliche Gestalt der Kurve II für das 2-2-1 Lösungsmittel kommt wahrscheinlich von dem hohen Gehalt des letzteren an dem sehr flüchtigen Aceton — 40 %. Ausserdem enthält dieses Lösungsmittel nur 20 % Wasser, die geringste Menge, die eine homogene Mischung der drei Flüssigkeiten gestattet.

wiegt. Ferner deuten, wie schon erwähnt, die Fluiditätswerte darauf hin, dass die Association in ternären Lösungsmitteln weit mehr reduziert ist als in binären. Aber eine Erhöhung der Dissociation, wie man sie nach den Folgerungen von Jones und Lindsay erwarten könnte, ist nicht wahrzunehmen.

Die Bestimmung des gegenseitigen Einflusses von Glycerin, Aceton und Wasser aufeinander in ternärer Mischung ist wichtig. Aus der vorliegenden Untersuchung geht hervor, dass die Eigenschaften dieser ternären Lösungsmittel sehr weit von dem abweichen, was aus den mittleren Werten sich ergibt. Die Kurven in Fig. 7 stellen die Unterschiede zwischen den berechneten und gemessenen Leitfähigkeiten und Fluiditäten dar. So ist z. B. die Fluidität des 2-1-1 Lösungsmittels 0·31 bei 25°; aus dem Mittel berechnet 100·4; die gemessene ist also nur

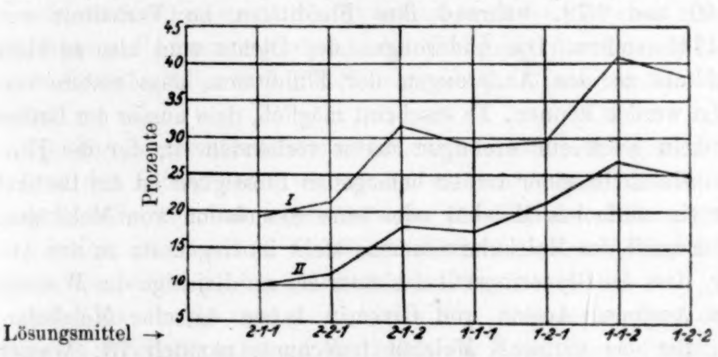


Fig. 7. Die Ordinaten sind die prozentualen Abweichungen der gemessenen von den aus den Mittelwerten berechneten Leitfähigkeiten und Fluiditäten.
I Leitfähigkeit von Rubidiumjodid bei 25°.
II Fluiditäten der Lösungsmittel bei 25°.

10 % von der berechneten; die Ordinate für den 2-1-1 Punkt ist daher 10. Für die Konstruktion der Leitfähigkeitskurve sind die Daten nicht so vollständig, als wünschenswert wäre. Für Aceton ist der Wert den Angaben von Jones und Bingham[1]) über Kaliumjodid in $^1/_{200}$-norm. Lösung bei 25° entnommen, für Rubidiumbromid in Glycerin und Wasser der Arbeit von Jones und Davis[2]).

Das Verhalten der Kalium- und Rubidiumsalze in Hinsicht auf Leitfähigkeit ist übereinstimmend genug für den Zweck dieses Vergleiches. Die 2-1-1 Ordinate zeigt, dass die gemessene Leitfähigkeit 19·2 % der berechneten beträgt. Dass die Kurven denselben Charakter

[1]) Carnegie Inst. Wash. Publ. Nr. 180.
[2]) Ebenda Nr. 180.

haben, ist ein weiterer Beweis für die nahe Beziehung zwischen Leitfähigkeit und Fluidität.

In der Fig. 7 sind die Lösungen von links nach rechts in der Reihenfolge ihres Prozentgehaltes an Aceton eingetragen. Es wird so an den Kurven ersichtlich, dass die Werte für die Leitfähigkeit und Fluidität um so mehr von den berechneten Mittelwerten abweichen, je höher der Glyceringehalt ist. Nach der Theorie von Jones und Veazey ist die Viskosität eine Folge der Reibung zwischen den Partikeln der Flüssigkeit. Je kleiner die Partikeln sind, desto grösser ist die Reibungsfläche zwischen ihnen, also umgekehrt: je grösser die Viskosität einer homogenen Flüssigkeit, desto kleiner ihre Partikeln.

Die Dichte der Flüssigkeit müsste ebenfalls die Viskosität beeinflussen. Die Dichten des Glycerins, Wassers und Acetons sind bzw. 1·26, 1·00 und 0·79, während ihre Fluiditäten im Verhältnis von 1 : 702 : 1741 stehen. Die Änderungen der Dichte sind also so klein im Verhältnis zu den Änderungen der Fluiditäten, dass erstere vernachlässigt werden können. Es erscheint möglich, dass ausser der Grösse der Partikeln noch ein wichtiger Faktor vorhanden ist, der die Fluidität beeinflusst. In einer reinen homogenen Flüssigkeit ist die Partikel entweder ein einfaches Molekül oder eine Association von Molekülen.

Der Begriff des Molekularvolumens steht im Gegensatz zu der Anschauung, dass die Glycerinpartikel kleiner sei als diejenige des Wassers oder des Acetons. Aceton und Glycerin haben dasselbe Molekularvolumen, für das einfache Molekül berechnet, nämlich 73; Wasser hat 18. Berücksichtigt man den Associationsfaktor, so sind die Molekularwerte für Glycerin 150, für Aceton 92, für Wasser 72. In dieser Hinsicht hat also das Glycerin das grössere Molekularvolumen, und müsste darum, den Tatsachen entgegen, die grösste Fluidität haben. Dieser Widerspruch entsteht wahrscheinlich dadurch, dass man den Dichtefaktor zur Berechnung des molekularen Volumens herbeizieht. Die Dichte einer Flüssigkeit hängt sowohl von der Dichte der Moleküle als auch von den Zwischenräumen zwischen diesen ab. Nach der kinetischen Gastheorie sind die Räume zwischen den Molekülen eines Gases grösser als die von den Molekülen selbst eingenommenen. In einer Flüssigkeit sind die intermolekularen Räume kleiner als in einem Gase. Man darf daher von Flüssigkeiten annehmen, dass ihre Dichte kein Massstab ist für die Dichte der Moleküle oder für deren gegenseitigen Abstand. Letzterer ist aber ebenso, wie die Grösse der Partikeln, ein Hauptfaktor in der Beherrschung der Fluidität. Darum steht der auf Flüssigkeiten angewandte Begriff des Molekularvolumens nicht im

Widerspruch mit der Annahme, dass die Fluidität von der Reibungsfläche zwischen den Molekülen oder den associierten Molekülen abhängt, und dass wiederum die Grösse der Reibungsfläche von der Grösse der Partikeln bedingt ist.

Zusammenfassung.

1. Die Leitfähigkeiten der ternären Lösungsmittel machen es wahrscheinlich, dass Wasser und Aceton dissociierend auf Glycerin wirken.

2. Die Verminderung der Dissociation einer associierten Flüssigkeit durch eine andere ist in einer ternären Mischung viel grösser als in einer binären und es werden dadurch die Werte für Leitfähigkeit und Fluidität verringert.

3. Aus der Betrachtung der Fluiditäten von Glycerin, Aceton und Wasser in Anlehnung an die Hypothese von Dutoit und Aston und Thompson-Nernst ergibt sich die Erklärung der Unterschiede zwischen Leitfähigkeits- und Fluiditätskurven in diesen ternären Lösungsmitteln.

4. Die Temperaturkoeffizienten der Fluidität sind grösser als diejenigen der Leitfähigkeit, wie in den binären Lösungsmitteln. Die Bildung von Solvaten ist möglicherweise die Ursache dieser Differenzen.

5. Der in manchen Leitfähigkeitskurven erscheinende Minimumpunkt lässt sich aus der Fluidität der Lösung ableiten.

6. Eine durch das Aceton bewirkte Polymerisierung der Salze lässt sich möglicherweise zur Erklärung der Fluiditätsänderungen herbeiziehen, durch welche die Minima in den Leitfähigkeits- und Fluiditätskurven verursacht werden.

7. Die Werte fur Leitfähigkeit und Fluidität der Lösungsmittel mit dem grössten Glyceringehalt liegen am tiefsten unter den aus den mittleren Werten berechneten.

8. Die Temperaturkoeffizienten der Leitfähigkeit stimmen ungefähr mit den aus den Mitteln berechneten überein.

9. Diese Untersuchung befestigt die bereits bekannte Tatsache, dass die Fluidität alle anderen, die Leitfähigkeit beeinflussenden Faktoren überwiegt.

10. Die Bedingungen für die Viskosität einer reinen homogenen Flüssigkeit sind von einem physikalischen Standpunkt erörtert worden.

Baltimore, Johns Hopkins University.
Juni 1914.

Bücherschau.

Die Welt der vernachlässigten Dimensionen von Wo. Ostwald. Dresden und Leipzig, Verlag von Theodor Steinkopff, 1915. X + 219 Seiten. Preis M. 5.— bis 6.—.

Es handelt sich in dem vorliegenden Werke keineswegs um ein okkultes Buch, dass in moderner Weise den Spiritismus überspiritisiert, indem es von der nicht mehr als vernachlässigt zu bezeichnenden vierten Raumdimension zur fünften, sechsten usw. vorgeschritten ist. Sondern die vernachlässigten Dimensionen sind ganz reelle Grössen und liegen zwischen 0·0001 und 0·000001 mm, also in einem Raume, dessen Einheit sich um nicht mehr verändert als 1 zu 100. Auf der einen Seite dieses Gebietes liegt die sichtbare Welt, soweit ihre Stücke dem blossen Auge oder dem Mikroskope zugänglich sind. Auf der anderen Seite um 10^{-6} mm herum und kleiner liegen wiederum die Dimensionen der Moleküle, Atome und jener kleinsten elektrischen Elemente, aus denen die moderne Wissenschaft die ganze übrige Welt aufbaut, indem es, wie bekannt, während der letzten Entwicklungsepoche der Wissenschaft gelungen ist, Heterogenitäten von den angegebenen kleinen Abmessungen nicht nur, wie bis dahin theoretisch vorauszusetzen, sondern auch experimentell nachzuweisen.

Jener enge Zwischenraum schliesst nun tatsächlich eine besondere Welt ein, deren Studium erst seit kurzer Zeit in zusammenfassender Weise begonnen worden ist, deren Bedeutung aber, insbesondere auch für technische und biologische Probleme, täglich deutlicher in die Erscheinung tritt. Es ist die der Kolloide.

Der Verfasser teilt mit, dass er den Inhalt des vorliegenden Buches in mannigfaltiger Weise und vielfacher Wiederholung wie Umgestaltung bei Gelegenheit einer amerikanischen Vortragsreise mit der gewohnten höchst konzentrierten Vortragstätigkeit, die man dort den europäischen Gästen als selbstverständlich zumutet, durchgearbeitet und die Darstellungsweise des Gegenstandes in ihrer Wirkung auf verschiedene Zuhörerkreise erprobt hat. Dieser Umstand macht sich dann auch beim Lesen des Werkes sehr zum Vorteil des Lesers geltend, denn diese wiederholte Filtration des Gedankenmaterials durch mannigfaltig wechselnde Medien hat ein ungewöhnlich klares und durchsichtiges Produkt ergeben, welches dem Leser das Eindringen in die vielfach neuen und ungewohnten Gedanken- und Tatsachengebiete ungemein erleichtert. Umgekehrt war auch dem Autor seine Aufgabe durch den Umstand erleichtert worden, dass er als Verfasser eines mehrfach aufgelegten grundlegenden Lehrbuches über den Gegenstand, sowie als Herausgeber der entsprechenden Fachzeitschrift besonders eindringlich auf die allgemeine und organisatorische Seite der jungen Wissenschaft hingeführt worden ist, deren Grundlinien er hier darstellt.

So ist ein nach Form und Inhalt durchaus erfreuliches Werk entstanden, das die Eigenschaft besitzt, nicht nur dem Leser eine gute Anschauung des Vorhandenen zu vermitteln, sondern auch noch die wertvollere und seltenere, ihm zahlreiche, wohl begründete und klar gerichtete Ausblicke in Gebiete zu verschaffen, die der Erforschung und wissenschaftlichen wie technischen Verwertung noch harren.

Der Inhalt zerfällt in fünf Abschnitte: die Grunderscheinung des kolloiden Zustandes, die Systematik der Kolloide, die Zustandsänderung der Kolloide, die wissenschaftlichen sowie die technischen und praktischen Anwendungen der kolloiden Gebilde. Einige Druck- und andere Fehler seien angemerkt. Auf S. 47 Mitte steht Benzol und Kohlenstoff, statt Benzol und Schwefelkohlenstoff, S. 84, Zeile 10 ist das Wort sie unberechtigterweise gross geschrieben, S. 171 obere Hälfte erscheinen die Darlegungen über die Wasserfestigkeit absorbierter Farbstoffe der Durchsicht und Klärung bedürftig, denn reines Wasser muss nicht weniger, sondern mehr entziehend auf ein gefärbtes Gewebe wirken, als die nahezu erschöpfte Farbflotte. Wie man sieht, sind es Kleinigkeiten, vielleicht bis auf die letzte, wie denn auch die technische Herstellung und Korrektur dieses Buches alle Anerkennung verdient. *W. O.*

Unsere Erkenntnis. Band I: **Theoretische Chemie** von Ing. Dr. Rudolf Krulla. Wien, Verlag von Carl Gerolds Sohn, 1914. XV + 423 Seiten mit 115 im Text enthaltenen Figuren und 5 Tafeln. Preis geh. M. 10.—, geb. M. 11.30.

Den älteren von uns ist noch jene Zeitperiode aus der Entwicklungsgeschichte der Wissenschaft in der Erinnerung, wo alle wissenschaftliche Arbeit nur Einzelforschung in bezug auf bestimmte ganz konkrete Probleme war und wo man alle zusammenfassenden oder allgemeinen Gedanken als Naturphilosophie übelsten Andenkens nicht nur von sich selbst, sondern insbesondere auch von den heranwachsenden Schülern fern zu halten sich bemühte, damit sie nur solide Arbeit machen lernten und sich von allen spekulativen, d. h. bodenlosen und zwecklosen Denken freihielten. Dieser Zustand ist noch keineswegs auf allen Wissensgebieten überwunden. In denen, die uns zunächst interessieren, aber ist er so gründlich als einer erledigten Vergangenheit zugehörig erkannt worden, dass wir kennzeichnenderweise bei der Übersicht der neueren Literatur ganz vorwiegend es mit Schriften zu tun haben, welche die Zusammenfassung des einzelnen Wissens auf engerem oder weiterem Gebiete zum Zwecke haben.

Wir sind also aus dem analytischen oder individualistischen Zeitraum der Wissenschaftsentwicklung in den synthetischen oder organisatorischen übergetreten und machen demgemäss auch hier einen Phasenwechsel durch, welcher sich in ganz übereinstimmender Weise auf allen anderen Kulturgebieten nachweisen lässt. Es ist an anderer Stelle dargelegt worden, wie alle Kulturentwicklung sich wegen des notwendigen Nachhinkens jeder regulatorischen Einrichtung notwendig in Schwingungen zwischen Extremen vollziehen muss. Aus der früheren Gebundenheit einer vorgeschriebenen Weltanschauung hatte sich die Wissenschaft dadurch befreit, dass ohne Rücksicht auf solche Bindungen der einzelne Forscher die Wege verfolgte, die ihn sein Erkenntnisvermögen und das Studium der Tatsachen führte. Die bewusste und konsequente Entwicklung dieses Gedankens hatte dann zu jener individualistischen Methode der Einzelforschung geführt, welche vorher geschildert worden ist. Da durch die eben erwähnten selbstregulatorischen Vorgänge die nächste Entwicklungsphase immer in einem bestimmten Gegensatz zu einem wesentlichen Teil der vorangegangenen erfolgen muss, so liess sich von vornherein erwarten, dass die Entwicklung der Wissenschaft mit Notwendigkeit wiederum auf die Aufgaben des Zusammenfassens führen würde, und dass das wirklich so eingetreten ist, ist soeben als eine von jeder theoretischen Voraussetzung unabhängige Beobachtungstatsache erwähnt worden.

Ein sehr charakteristisches Zeugnis für die Wirksamkeit dieses Geistes bietet auch das vorliegende Werk, welches auf nichts weniger angelegt ist, als auf eine zusammenfassende und allseitige Darstellung der entscheidenden Resultate unserer Gesamterkenntnis, also auf eine Synthese allergrössten Stiles, welche die ganze Wissenschaft umfassen soll. Der vorliegende I. Band behandelt die theoretische Chemie und ist in höchst charakteristischer Weise verschieden von allen bisherigen Lehrbüchern dieses Gebietes. Der Autor setzt auseinander, dass für die Gestaltung des von ihm geplanten zusammenfassenden Weltbildes auf Grund der gegenwärtigen Wissenschaft der übliche Gang des Lehrbuches, der im wesentlichen mit dem Entwicklungsgang der Wissenschaft selbst übereinkommt, in bestimmtem Sinne umgekehrt werden muss, weil immer das letzte, was die Wissenschaft erreicht hat, auch das allgemeinste ist und daher in dem Sinne des synthetischen Weltbildes zunächst und in erster Linie Darstellung und Erörterung fordert. So hat er sein Werk in zwei sehr ungleich grosse Teile zerlegt. Der Hauptinhalt ist die „Lehre vom immer und überall Gleichen“ und es schliesst sich hieran etwas, was nur ein Programm von wenigen Seiten zu nennen ist, das die Geschichte der Verteilung von Materie und Energie im Weltraume behandelt Jenes immer und überall Gleiche, welches das moderne Gegenbild des „Urstoffs“ bildet, jenes Gedankens, mit welchem das europäische wissenschaftliche Denken in den Köpfen der ionischen Naturphilosophen begonnen hatte, stellt sich zunächst als die negativen und positiven elektrischen Einheitsgrössen, die Elektronen heraus, auf deren Betätigung die heutige Physik sämtliche Erscheinungen zunächst der anorganischen, sodann aber natürlich auch der organischen Natur zurückzuführen bestrebt ist. Somit behandelt dieser erste Teil zunächst die Elektronen, sodann die Atome und schliesslich die Moleküle, womit der Hauptinhalt gegeben ist. Es kommen ganz kurze Kapitel über die einfachsten Lebenskörper, die Zellen, die Zellstaaten und die Polycytenstaaten, welche mehr die Räume andeuten, in denen die entsprechenden allgemeinen Ergebnisse der Biologie unterzubringen sind, als dass sie den Inhalt selbst mitteilen.

Im Gegensatz zu manchen derartigen Werken, die mit ungenügenden Kenntnissen der Tatsachen und der wissenschaftlichen Hilfsmittel ausgeführt worden sind, hat man es hier mit einem Buche zu tun, dessen Autor über die Methoden der heutigen Wissenschaft frei verfügt und in ihr selbstschöpferisch tätig ist. So wird auch derjenige, dem die grossen Ziele, welche der Verfasser dahingestellt hat, ungewohnt und unsympathisch erscheinen, aus den Einzelheiten der Darstellung mancherlei Belehrung und Anregung entnehmen können. Denn das vorliegende Werk ist zweifellos das Produkt einer ungewöhnlich kräftigen wissenschaftlichen Phantasie, dieses Wort in einem rationellen Sinne genommen, und eines von ungeprüften Traditionen in bemerkenswertem Masse freien wissenschaftlich-organisatorischen Denkens. *W. O.*
